

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-345098

(43)Date of publication of application : 12.12.2000

(51)Int.Cl.

C09D151/06  
C08F255/02  
C08F255/08  
C09D151/04

(21)Application number : 11-155467

(71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC

(22)Date of filing : 02.06.1999

(72)Inventor : TOKITA TAKU  
SAITO TADAO

## (54) COATING AGENT

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a coating agent which, when used as an adhesive, forms a nontacky coating film especially excellent in low-temperature heat sealability and, when used as a coating material, provides a good adhesion to polyolefins by dissolving or dispersing, in an organic solvent, a propylene elastomer graft- modified with a polar monomer.

SOLUTION: The propylene elastomer comprises 50-95 mol% propylene units and 5-50 mol% 1-butene units and has an intrinsic viscosity (measured in decalin at 135° C) of 0.1-12 dl/g, a mol.wt. distribution Mw/Mn (measured by gel permeation chromatography) of 3 or lower, and a parameter B (a randomness of comonomer chain distribution) of 1.0-1.5. A polar monomer in an amount of 0.1-15 wt.% is grafted onto the propylene elastomer. Unsaturated carboxylic acids and their anhydrides are preferable as the polar monomer.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

21.05.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

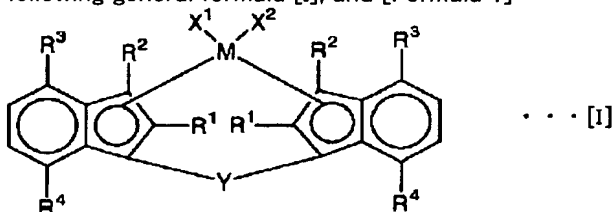
## CLAIMS

## [Claim(s)]

[Claim 1] In the coating agent from which it dissolves or distributes and the propylene system elastomer by which graft denaturation was carried out becomes an organic solvent by the polar monomer This denaturation propylene system elastomer the (a) propylene 50 - 95-mol %, The limiting viscosity which contains and is measured in (b) 135 degree C and a decalin is 0.1 - 12 dl/g. 1-butene - 5-50-mol % - (c) The molecular weight distribution (Mw/Mn) by gel permeation chromatography (GPC) are three or less. (d) Coating agent characterized by carrying out the graft of the polar monomer so that the amount of grafts may become 0.1 - 15 % of the weight at the propylene system elastomer (I) whose parameter B values which show the random nature of copolymerization monomer chain distribution are 1.0-1.5.

[Claim 2] In addition, the parameter B values (aforementioned [ d ]) are 1.0-1.3, and the melting point Tm by (e) differential scanning calorimeter is 60-140 degrees C. a propylene system elastomer (I) — said property (a) - (c) — with this melting point Tm The degree of crystallinity C relation with 1-butene configuration unit content M (mol %) is  $-2.6M+130 \leq Tm \leq -2.3M+155$ , and according to the (f) X-ray diffraction method The coating agent of claim 1 to which relation with 1-butene configuration unit content M (mol %) is characterized by being  $C \geq -1.5M+75$ .

[Claim 3] The transition-metals compound by which a propylene system elastomer (I) is expressed with the [A] following general formula [I], and [Formula 1]



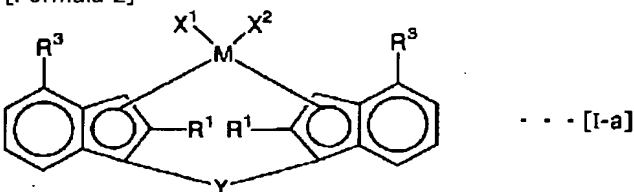
They are the transition metals of IVa, Va, and a VIa group. the inside of a formula, and M — the [ periodic table ] — R1 and R2 A hydrogen atom, a halogen atom, the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20, the halogenated hydrocarbon radical of carbon numbers 1-20, a silicon content radical, an oxygen content radical, a sulfur content radical, a nitrogen content radical, or the Lynn content radical — it is — R3 the 2nd class or the 3rd class alkyl group of carbon numbers 3-20, or the aryl group of carbon numbers 6-16 — it is — R4 a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-20 — it is — X1 And X2 They are a hydrogen atom, a halogen atom, the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20, the halogenated hydrocarbon radical of carbon numbers 1-20, an oxygen content radical, or a sulfur content radical. Y The divalent hydrocarbon group of carbon numbers 1-20, the divalent halogenated hydrocarbon radical of carbon numbers 1-20, A divalent silicon content radical, a divalent germanium content radical, a divalent tin content radical, - O-, -CO-, -S-, -SO-, -SO2-, -NR5-, - P(R5)- and - P (O) and (R5)-, -BR5-, or -AlR5-, however R5 are a hydrogen atom, a halogen atom, the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20, and halogenated hydrocarbon radical [ of carbon numbers 1-20 ]].

[B] and [B-1] An organic aluminum oxy compound and/or [B-2] Coating agent according to claim 1 or 2 characterized by being manufactured by carrying out copolymerization of a propylene and the 1-butene to the bottom of existence of the compound which reacts with said transition-metals compound [A], and forms an ion pair, and the catalyst for olefin polymerization which contains the [C] organoaluminium compound if needed.

[Claim 4] It sets to the general formula [I] showing said transition-metals compound [A], and is R1. Coating agent according to claim 3 characterized by being a methyl group.

[Claim 5] The coating agent according to claim 3 characterized by said transition-metals compound [A] being what shown by the following general formula [I-a].

## [Formula 2]



(M, X1, X2, and Y are the same as the definition of said formula [I] among a formula, R1 is the hydrocarbon group of carbon numbers 2-6, R3 is the aryl group of carbon numbers 6-16, and this aryl group may be permuted by the hydrocarbon group or silicon content radical of a halogen atom and carbon numbers 1-20.)

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a coating agent more useful as a coating, a primer, and adhesives in a detail about a non-chlorine-based coating agent.

[0002]

[Description of the Prior Art] The resin distribution object of denaturation polypropylene is proposed as adhesives of the polypropylene of a difficulty adhesive property, and metals, such as aluminum, (JP,63-12651,A). However, this had the fault that heat-sealing temperature was high.

[0003] In order that this invention persons may lower the heat-sealing temperature of this resin distribution object (a) Less than 70% 50% or more, the degree of crystallinity which the melting point measured by differential thermal analysis measured with 120 degrees C or more 160 degrees C or less and the (b) X-ray diffraction method (c) Limiting viscosity [eta] the content of 0.3 - 1.5 dl/g (d) unsaturated carboxylic acid or its anhydride The unsaturated carboxylic acid which is 0.1 - 10 % of the weight, or its anhydride a part or the denaturation polypropylene by which the graft was all carried out The fine particles of the denaturation polypropylene obtained by carrying out evaporation to dryness of the resin distribution object distributed by the solid state to a hydrocarbon system solvent in ordinary temperature proposed that it was useful as a coating or adhesives (JP,3-91514,A).

[0004] this invention persons proposed using the propylene system elastomer which the melting point measured by differential thermal analysis becomes from an alpha olefin with a carbon numbers [ a propylene and four or more carbon numbers ] of less than 120 degrees C as denaturation polypropylene, in order to lower heat-sealing temperature further (Japanese Patent Application No. No. 25806 [ ten to ]).

[0005] The propylene system elastomer of the low-melt point point describing above is manufactured using the metallocene system catalyst which consists of a metallocene compound and alkyl alumino oxan, such as a titanium system catalyst which consists of solid-state-like titanium and alkylaluminum or a zirconium, and a hafnium.

[0006] However, generally, in the case of the propylene system elastomer manufactured using the above-mentioned solid-state-like titanium system catalyst, molecular weight distribution were large, and it had troubles, like it is sticky when it is made a paint film. Moreover, the propylene system elastomer manufactured using a metallocene system catalyst was not able to be said to be not necessarily enough [ the heat-sealing nature and reinforcement in low temperature ] although molecular weight distribution were narrow.

[0007] On the other hand, in addition to good adhesion with polypropylene, chlorination polypropylene and its denaturation object have mainly been used as polyolefine especially the primer for polypropylene paint, or a coating from the point which can form membranes at the temperature below the melting point of polypropylene. However, the activity of the chlorine-based compound which spoils the work environment at the time of manufacture or abolition processing also had the problem of the difficulty of the judgment at the time of it not being fond and recycling a polyolefine cast from the rise of an environmental problem in recent years.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention aims at solving the above troubles, does not have stickiness of a paint film as adhesives, is specifically excellent in especially low-temperature heat-sealing nature, and though it is a non-chlorine system as a primer and a coating raw material, it is to offer the coating agent containing polyolefines, such as polypropylene, and the denaturation propylene system elastomer which has good adhesion.

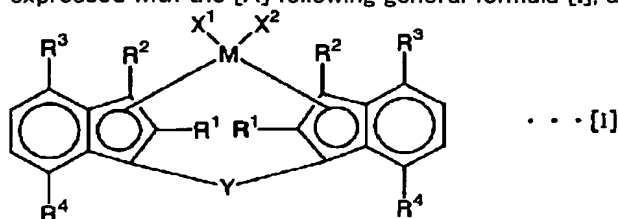
[0009]

[Means for Solving the Problem] The coating agent of this invention consists of the propylene system elastomers and organic solvents in which graft denaturation was carried out by the polar monomer. Namely, it sets to the coating agent from which it dissolves or distributes and the propylene system elastomer by which graft denaturation was carried out becomes an organic solvent by the polar monomer. This denaturation propylene system elastomer the (a) propylene 50 - 95-mol %, The limiting viscosity which contains and is measured in (b)135 degree C and a decalin is 0.1 - 12 dl/g, 1-butene - 5-50-mol % - (c) The molecular weight distribution (Mw/Mn) by gel permeation chromatography (GPC) are three or less. (d) It is the coating agent characterized by carrying out the graft of the polar monomer so that the amount of grafts may become 0.1 - 15 % of the weight at the propylene system elastomer (I) whose parameter B values which show the random nature of copolymerization monomer chain distribution are 1.0-1.5.

[0010] A propylene system elastomer (I) adds desirable this invention to said property (a) - (c). The parameter B

values (aforementioned [ d ]) are 1.0–1.3, and the melting point  $T_m$  by (e) differential scanning calorimeter is 60–140 degrees C. And this melting point  $T_m$ , relation with 1-butene content M (mol %) is  $-2.6M+130 \leq T_m \leq -2.3M+155$ , and the relation of Crystallinity C and 1-butene content M (mol %) by the (f) X-ray diffraction method is the coating agent characterized by being  $C \geq -1.5M+75$ .

[0011] Moreover, for desirable this invention, a propylene system elastomer (I) is [ the transition-metals compound expressed with the [A] following general formula [I], and ] [Formula 3].

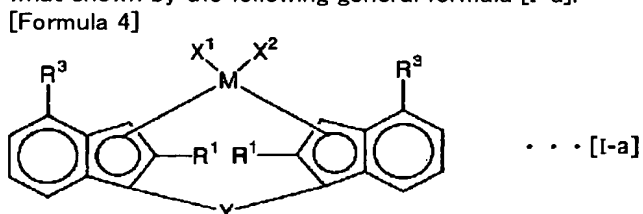


They are the transition metals of IVa, Va, and a VIa group. the inside of a formula, and M — the [ periodic table ] — R1 and R2 A hydrogen atom, a halogen atom, the hydrocarbon group of carbon numbers 1–20, the halogenated hydrocarbon radical of carbon numbers 1–20, a silicon content radical, an oxygen content radical, a sulfur content radical, a nitrogen content radical, or the Lynn content radical — it is — R3 the 2nd class or the 3rd class alkyl group of carbon numbers 3–20, or the aryl group of carbon numbers 6–16 — it is — R4 a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1–20 — it is — X1 And X2 They are a hydrogen atom, a halogen atom, the hydrocarbon group of carbon numbers 1–20, the halogenated hydrocarbon radical of carbon numbers 1–20, an oxygen content radical, or a sulfur content radical. Y The divalent hydrocarbon group of carbon numbers 1–20, the divalent halogenated hydrocarbon radical of carbon numbers 1–20, A divalent silicon content radical, a divalent germanium content radical, a divalent tin content radical, — O—, —CO—, —S—, —SO—, —SO2—, —NR5—, —P(R5)— and —P(O) and (R5)—, —BR5—, or —AlR5—, however R5 are a hydrogen atom, a halogen atom, the hydrocarbon group of carbon numbers 1–20, and halogenated hydrocarbon radical [ of carbon numbers 1–20 ]].

[B] and [B-1] An organic aluminum oxy compound and/or [B-2] It is the coating agent characterized by being manufactured by carrying out copolymerization of a propylene and the 1-butene to the bottom of existence of the compound which reacts with said transition-metals compound [A], and forms an ion pair, and the catalyst for olefin polymerization which contains the [C] organoaluminium compound if needed.

[0012] It sets to the general formula [I] showing said transition-metals compound [A], and still more desirable this invention is R1. It is the coating agent characterized by being a methyl group.

[0013] More desirable this invention is a coating agent characterized by said transition-metals compound [A] being what shown by the following general formula [I-a].



(M, X1, X2, and Y are the same as the definition of said formula [I] among a formula, R1 is the hydrocarbon group of carbon numbers 2–6, R3 is the aryl group of carbon numbers 6–16, and this aryl group may be permuted by the hydrocarbon group or silicon content radical of a halogen atom and carbon numbers 1–20.)

[0014]

[Embodiment of the Invention] A polar monomer comes to carry out the graft copolymerization of the denaturation propylene system elastomer concerning this invention to the following specific propylene system elastomer (I).

Although this propylene system elastomer (I) is the random copolymer of a propylene and 1-butene, it explains this first.

[0015] (1) a propylene system elastomer — a propylene — 50–95–mol % — desirable — 60–93–mol % — more — desirable — % of the amount of 70–90 mols — it is — 1-butene — 5–50–mol % — desirable — 7–40–mol % — contain in % of the amount of 10–30 mols more preferably.

[0016] the unit to which this propylene system elastomer is led from olefins other than a propylene and 1-butene — small quantity, for example, less than [ 10 mol % ], — you may contain in the amount not more than 5 mol % desirably.

[0017] (2) The limiting viscosity [eta] measured in 135 degrees C of a propylene system elastomer and a decalin is 1 – 12 dl/g more preferably 0.5 to 12 dl/g 0.1 to 12 dl/g.

[0018] (3) the molecular weight distribution (Mw/Mn) searched for by the gel permeation chromatography (GPC) of a propylene system elastomer — three or less — it is — desirable — 2.0 to 3.0 — it is 2.0 to 2.5 more preferably.

[0019] (4) the parameter B value which shows the random nature of copolymerization monomer chain distribution of a propylene system elastomer — 1.0 to 1.5 — desirable — 1.0 to 1.3 — it is 1.0 to 1.2 more preferably.

[0020] This parameter B value is proposed by Coleman etc. (B. D.Coleman and T.G.Fox, J.Polym.Sci., aluminum, and

3183 (1963)), and is defined as follows.

$B = P12 / (2P1 \text{ and } P2)$

Here, it is P1 and P2. It is the 1st monomer and the 2nd monomer content molar fraction, respectively, and P12 is the rate of - (1st monomer) (2nd monomer) chain in [ all ] a dyad chain.

[0021] in addition, the time of this B value being 1 — the Bernoulli statistics — following — the time of  $B < 1$  — a copolymer — a block — a pile — it is incorporative and is alternating copolymer-like at the time of  $B > 1$ . As for a propylene system elastomer (I), it is still more desirable to fulfill the following property in addition to the above properties.

[0022] (5) 60–140 degrees C of melting points  $T_m$  measured by the differential scanning calorimeter of a propylene system elastomer are 80–130 degrees C preferably. Moreover, it is desirable for this melting point  $T_m$  and relation with said 1-butene configuration unit content M (mol %) to be  $-2.6M + 130 \leq T_m \leq -2.3M + 155$ .

[0023] (6) It is desirable for the relation of Crystallinity C and 1-butene configuration unit content M (mol %) which are measured by the X-ray diffraction method of a propylene system elastomer to be  $C \geq -1.5M + 75$ .

[0024] Triad tacticity (mm molar fraction) as shown below can estimate the stereoregularity of the above propylene system elastomers (I). The branching direction of that methyl group is defined as the same rate, and this mm molar fraction is called for from  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum, when three propylene unit chains which exist in a polymer chain and which carried out the head to tail linkage are expressed with a surface zigzag structure.

[0025] (i) among three chains which include concretely the propylene unit which exists in a polymer chain in case it asks for mm molar fraction of a propylene system elastomer from  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum It consists of propylene unit 3 chain which carried out the head to tail linkage, and the propylene unit and butene unit which carried out (ii) head to tail linkage, and let a propylene unit and butene unit 3 chain whose 2nd unit eye is a propylene unit be an object.

[0026] These 3 chain (i) And the peak intensity (area) of the side-chain methyl group of the 2nd unit eye (propylene unit) in three chains (ii) is substituted for the following type, and mm molar fraction is called for.

[0027]

[Equation 1]

$$\text{mm分率 (\%)} = \frac{\text{メチル基強度}[\text{PPP}(\text{mm}) + \text{PPB}(\text{mm}) + \text{BPB}(\text{mm})]}{\text{メチル基強度}[\text{PPP}(\text{mm}) + \text{PPB}(\text{mm}) + \text{BPB}(\text{mm}) + \text{PPP}(\text{m r}) + \text{PPB}(\text{m r}) + \text{BPB}(\text{m r}) + \text{PPP}(\text{r r}) + \text{PPB}(\text{r r}) + \text{BPB}(\text{r r})]} \times 100$$

[0028] Thus, mm molar fraction of the propylene system elastomer (I) called for is 94% or more more preferably 92% or more 90% or more. It explains below at a detail.

[0029] After  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of a propylene system elastomer dissolves a propylene system elastomer in the hexachlorobutadiene containing deuteration benzene little as a lock solvent thoroughly in a sample tubing, it is measured by the proton perfect decoupling method in 120 degrees C. A Measuring condition makes a flip angle type 45 degrees, and is pulse separation  $3.4T_1$ . It considers as the above (value of the longest [  $1 / T$  ] among the spin lattice relaxation time of a methyl group).  $T_1$  of a methylene group and a methine group Since it is shorter than a methyl group, on this condition, recovery of magnetization of all the carbon in a sample is 99% or more. the methyl group carbon peak of the 3rd unit eye of propylene unit 5 chain (mmmm) in which the chemical shift carried out the head to tail linkage on the basis of the tetramethylsilane — 21.593 ppm \*\* — it carries out and other carbon peaks are based on this.

[0030] Thus, the inside of the  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of the propylene system elastomer measured, The methyl carbon field (about 19.5 to 21.9 ppm) where the side-chain methyl group of a propylene unit is observed It is classified into the 1st peak field (about 21.0 to 21.9 ppm), the 2nd peak field (about 20.2 to 21.0 ppm), and the 3rd peak field (about 19.5 to 20.2 ppm).

[0031] And head-to-tail-linkage 3 chain as shown in the following table in each [ these ] field (i) And the side-chain methyl group peak of the 2nd unit eye (propylene unit) in three chains (ii) is observed.

[0032]

[A table 1]

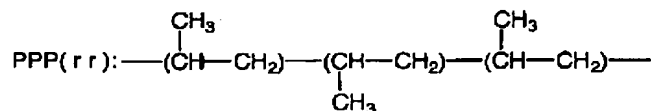
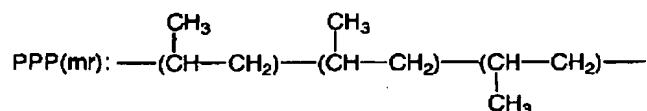
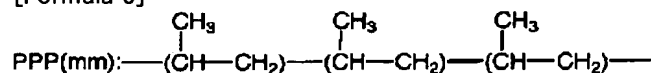
表 1

シフト値		メチル炭素領域 (19.5 ~ 21.9 ppm)		
		第1領域 (ppm) 21.0 ~ 21.9	第2領域 (ppm) 20.2 ~ 21.0	第3領域 (ppm) 19.5 ~ 20.2
頭 尾 結 合	連鎖 (i)	PPP (mm)	PPP (mr)	PPP (rr)
	連鎖 (ii)	PPB (mm) BPB (mm)	PPB (mr) BPB (mr) PPB (rr) BPB (rr)	

[0033] The unit to which P is led from a propylene, and B show among a table the unit drawn from 1-butene. Head-to-tail-linkage 3 chain shown in the above-mentioned table (i) And (i) among three chains (ii) The direction of a methyl group is illustrated by the surface zigzag structure below about PPP (mm), PPP (mr), and PPP (rr) which all of three chains become from a propylene unit. (ii) mm of three chains (PPB, BPB) including a butene unit, mr, and rr association are this PPP association (i). It applies.

[0034]

[Formula 5]



[0035] In the 1st field, the methyl group of the 2nd unit (propylene unit) eye in PPP and PPB which carried out mm association, and BPB3 chain resonates. In the 2nd field, the methyl group of the 2nd unit (propylene unit) eye in the methyl group of the 2nd unit (propylene unit) eye in PPP and PPB which carried out mr association, and BPB3 chain and PPB which carried out rr association, and BPB3 chain resonates.

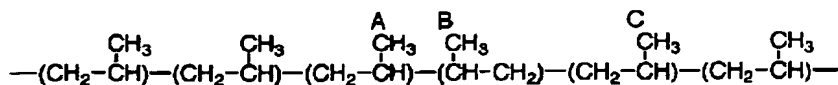
[0036] In the 3rd field, the methyl group of the 2nd unit (propylene unit) eye of PPP3 chain which carried out rr association resonates. therefore, the area of the peak which appears in 21.0 to 21.9 ppm (the 1st field) when the whole surface product of the peak which appears in 19.5 to 21.9 ppm (methyl carbon field) is made into 100%, as the triad tacticity (mm molar fraction) of a propylene system elastomer shown in the above-mentioned formula — comparatively (percentage) — \*\*\*\*\* — it asks.

[0037] in addition, the three chains (i) with an above propylene system elastomer which carried out the head to tail linkage and except for three chains (ii) — the following structure (iii), (iv), and (v) methyl carbon field of the above [ the peak which be carry out little \*\* of the substructure including a location irregular unit as show, and originate in the side chain methyl group of the propylene unit by such other association ] (19.5 - 21.9 ppm) it be observe inside.

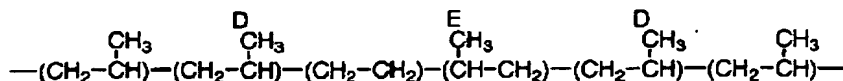
[0038]

[Formula 6]

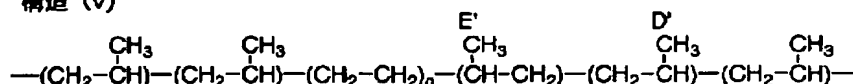
構造 (iii)



構造 (iv)



構造 (v)



(n ≥ 2)

[0039] The above-mentioned structure (iii), (iv), and (v) The methyl group carbon A among the originating methyl groups and methyl group carbon B are 17.3 ppm and 17.0 ppm, respectively. The peaks based on [ since it resonates ] Carbon A and Carbon B are said 1-3rd fields. (19.5 - 21.9 ppm) It does not appear inside. Furthermore, since neither this carbon A nor carbon B participates in propylene 3 chain based on a head to tail linkage, it is not necessary to take it into consideration by count of the above-mentioned triad tacticity (mm molar fraction).

[0040] Moreover, the peak based on methyl group carbon C, the peak based on methyl group carbon D, and the peak based on methyl group carbon D' appear in the 2nd field, and the peak based on methyl group carbon E and the peak based on methyl group carbon E' appear in the 3rd field.

[0041] therefore — the — one — three — methyl — carbon — a field — \*\*\*\* — PPE — a methyl group (side-chain methyl group in a propylene-propylene-ethylene chain) (20.7ppm neighborhood) — EPE — a methyl group (side-chain methyl group in an ethylene-propylene-ethylene chain) (19.8ppm neighborhood) — a methyl group — C — a methyl group — D — a methyl group — D' — a methyl group — E — and — a methyl group — E' — being based — a peak — appearing .

[0042] Thus, in a methyl carbon field, it is head-to-tail-linkage 3 chain (i). And although the peak of a methyl group which is not based on three chains (ii) is also observed, in case it asks for mm molar fraction by the above-mentioned formula, these are amended as follows.

[0043] It can ask for the peak area based on a PPE-methyl group from the peak area of a PPE-methine group (it resonates near 30.6 ppm), and can ask for the peak area based on an EPE-methyl group from the peak area of an EPE-methine group (it resonates near 32.9 ppm).

[0044] It can ask for the peak area based on methyl group C from the peak area of an adjoining methine group (it resonates near 31.3 ppm). It can ask for the peak area based on methyl group D from one half of the sums of the peak area of the peak (it resonates the neighborhood and near 34.5ppm 34.3 ppm) based on \*\*\*\* methylene carbon of said structure (iv), and can ask for the peak area based on methyl group D' from the area of the peak (it resonates near 33.3 ppm) based on the contiguity methine group of the methyl group of methyl group E' of said structure (v).

[0045] It can ask for the peak area based on methyl group E from the peak area of adjoining methine carbon (it resonates near 33.7 ppm), and can ask for the peak area based on methyl group E' from the peak area of adjoining methine carbon (it resonates near 33.3 ppm).

[0046] Therefore, propylene unit 3 chain which carried out the head to tail linkage by deducting these peak areas from the total peak area of the 2nd field and the 3rd field (i) And it can ask for the peak area of the methyl group based on three chains (ii).

[0047] Propylene unit 3 chain which carried out the head to tail linkage by the above (i) And since the peak area of the methyl group based on three chains (ii) can be evaluated, it can ask for mm molar fraction according to the above-mentioned formula.

[0048] In addition, each carbon peak in a spectrum can refer to reference (30 Polymer and 1350 (1989)), and can opt for attribution. Moreover, the propylene system elastomer (I) may be carrying out little \*\* of the structure including the different-species joint unit (location irregular unit) based on 2 of propylene which exists in propylene chain, 1-insertion or 1, and 3-insertion.

[0049] A propylene is usually 1 and 2 at the time of a polymerization. — Although it inserts (a methylene side combines with a catalyst) and the above propylene chains which carried out the head to tail linkage are formed, it is 2 and 1-insertion, or 1 and 3 rarely. — It may insert. 1 2 and 1-insertion and 3 — The inserted propylene is said structure (iii), (iv), and (v) in a polymer. A location irregular unit as shown is formed.

[0050] Like the aforementioned stereoregularity, using a <sup>13</sup>C-NMR spectrum, the rate of 2 of propylene in polymer configuration unit, 1-insertion and 1, and 3-insertion can refer to Polymer, and 30 and 1350 (1989), and can calculate them from the following formula.



[0051]

[Equation 2]

$$\text{2,1-挿入に基づく位置不規則単位の割合} = \frac{\{0.5 I_{\alpha\beta}(\text{構造(III)}, (v)) + 0.25 I_{\alpha\beta}(\text{構造(IV)})\}}{I_{\alpha\alpha} + I_{\alpha\beta}(\text{構造(III)}, (v)) + 0.5(I_{\alpha\gamma} + I_{\alpha\beta}(\text{構造(IV)}) + I_{\alpha\delta})} \times 100$$

[0052] In addition, by the lap of a peak etc., when it is difficult to ask for area, such as I\*\*\*\*, from a direct spectrum, it can amend at other carbon peaks which have a corresponding area.

[0053] The propylene system elastomer (I) may specifically include 0.01% or more of different-species joint units based on 2 of the propylene which exists in the propylene chain called for as mentioned above, and 1-insertion among [ all ] the propylene configuration unit at about 0.01 to 0.3% of a rate.

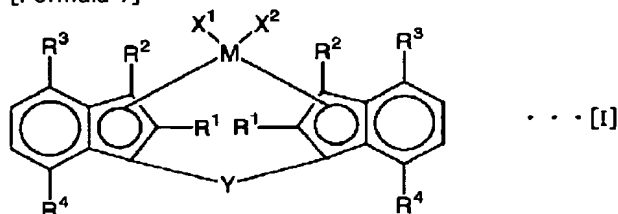
[0054] Moreover, it can ask for 1 of the propylene of a propylene system elastomer, and the rate of the location irregular unit based on 3-insertion according to betagamma peak (it resonates near 27.4 ppm). The percentage of different-species association based on 1 of a propylene and 3-insertion in a propylene system elastomer (I) may be 0.05% or less.

[0055] The propylene system elastomer (I) used by above this inventions is the transition-metals compound of [A] specification, and [B] and [B-1]. An organic aluminum oxy compound and/or [B-2] It is obtained by carrying out copolymerization of a propylene and the 1-butene to the bottom of existence of the catalyst for olefin polymerization which serves as a compound which reacts with said transition-metals compound [A], and forms an ion pair from the [C] organoaluminium compound if needed.

[0056] The above transition-metals compounds [A] are shown by the following general formula [I].

[0057]

[Formula 7]



[0058] the inside of a formula, and M — the [ periodic-table ] — it is the transition metals of IVa, Va, and a VIa group, and it is titanium, a zirconium, a hafnium, vanadium, niobium, a tantalum, chromium, molybdenum, and a tungsten, is titanium, a zirconium, and a hafnium preferably, and, specifically, is a zirconium especially preferably.

[0059] R1 And R2 They are a hydrogen atom, a halogen atom, the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20, the halogenated hydrocarbon radical of carbon numbers 1-20, a silicon content radical, an oxygen content radical, a sulfur content radical, a nitrogen content radical, or the Lynn content radical independently, respectively.

[0060] As a halogen atom, a fluorine, chlorine, a bromine, and iodine are mentioned concretely. As a hydrocarbon group of carbon numbers 1-20 Methyl, ethyl, propyl, butyl, hexyl, cyclohexyl, octyl, Alkyl groups, such as nonyl, dodecyl, eye KOSHIRU, norbornyl, and adamantyl, Alkenyl radicals, such as vinyl, propenyl, and cyclohexenyl, benzyl, Arylated alkyl radicals, such as phenylethyl and phenylpropyl, phenyl, Tollyl, dimethylphenyl, trimethyl phenyl, ethyl phenyl, Aryl groups, such as propyl phenyl, a biphenyl, naphthyl, methyl naphthyl, anthracenyl, and phenan tolyl, etc. are mentioned, and the radical by which these hydrocarbon groups were permuted by the halogen atom as a halogenated hydrocarbon radical is mentioned.

[0061] Moreover, mono-hydrocarbon permutation silyl, such as methyl silyl and phenyl silyl, JI hydrocarbon permutation silyl, such as dimethylsilyl and diphenyl silyl, trimethylsilyl, Triethyl silyl, TORIPURO pill silyl, tricyclohexyl silyl, Triphenyl silyl, dimethylphenyl silyl, methyl diphenyl silyl, Tori hydrocarbon permutation silyl, such as tritolyl silyl and trinaphthyl silyl, Silicon content substituents, such as silicon permutation aryl groups, such as silicon permutation alkyl groups, such as the silyl ether of hydrocarbon permutation silyl, such as the trimethylsilyl ether, and trimethylsilylmethyl, and trimethyl phenyl, are mentioned.

[0062] Furthermore, alkoxy groups, such as hydronalium oxy-radical, methoxy, and ethoxy \*\* propoxy and butoxy one, Ant ROKISHI radicals, such as phenoxy, methylphenoxy, dimethyl phenoxy, and naphthoxy one, Oxygen content substituents, such as aryl alkoxy groups, such as phenyl methoxy and phenylethoxy, The sulfur content radical, amino group which the oxygen of said oxygenated compound permuted by sulfur, Methylamino, dimethylamino, diethylamino, dipropylamino, Alkylamino radicals, such as dibutylamino and dicyclohexylamino, Phenylamino, diphenylamino, ditolylamino, dinaphthylamino, The Lynn content radicals, such as phosphino groups, such as nitrogen content radicals, such as arylamino radicals, such as methylphenylamino, or an alkyl arylamino radical, dimethylphosphino, and diphenylphospino, are mentioned.

[0063] R1 \*\*\*\*\* — among these — also coming out — a hydrogen atom, a methyl group, the hydrocarbon group of carbon numbers 2-6, an aryl group, etc. are desirable, and especially a methyl group and the hydrocarbon group of carbon numbers 2-6 are desirable. R2 If it carries out, a hydrogen atom and a hydrocarbon group are [ among these ] desirable, and especially a hydrogen atom is desirable.

[0064] R3 It is desirable that it is the hydrocarbon group which may be permuted by the halogen atom and the

silicon content radical, and they are the 2nd class or the 3rd class alkyl group of carbon numbers 3-20, or an aryl group especially.

[0065] Specifically as the 2nd class or the 3rd class alkyl group i-propyl, i-butyl, sec-butyl, tert - Butyl, 1, 2-dimethyl propyl, 2, 3-dimethyl butyl, iso-pentyl, tert - Pentyl, neopentyl one, cyclopentyl, cyclohexyl, 4-methylcyclohexyl, iso-hexyl, norbornyl, adamantyl, etc. are mentioned. As an aryl group Phenyl, tolyl, dimethylphenyl, trimethyl phenyl, ethyl phenyl, Propyl phenyl, a biphenyl, alpha- or beta-naphthyl, methyl naphthyl, Anthracenyl, phenan tolyl, benzyl phenyl, pyrenyl, acenaphtyl, Arylated alkyl radicals, such as aryl groups, such as phenalenyl, ASEAN TORIRENIRU, tetrahydro naphthyl, indanyl, and biphenyl, benzyl, phenylethyl, phenylpropyl, and tolyl methyl, etc. are mentioned, and these may include double association and 3-fold association. These radicals are R1. You may permute by a halogen atom, a silicon content radical, etc. as shown.

[0066] R4 They are a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-20. As an alkyl group, they are methyl, ethyl, n-propyl, i-propyl, n-butyl, i-butyl, sec-butyl, and tert concretely. - A chain-like alkyl group and annular alkyl groups, such as butyl, pentyl, hexyl, cyclohexyl, heptyl, octyl, nonyl, dodecyl, eye KOSHIRU, norbornyl, and adamantyl, are mentioned. These radicals are R1. You may permute by a halogen atom and a silicon content radical as shown.

[0067] X1 And X2 They are a hydrogen atom, a halogen atom, the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20, the halogenated hydrocarbon radical of carbon numbers 1-20, an oxygen content radical, or a sulfur content radical.

[0068] A halogen atom, an oxygen content radical, the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20, and the halogenated hydrocarbon radical of carbon numbers 1-20 are said R1 among these. It is the same as a case. As a sulfur content radical, it is said R1. With the shown radical, further Methylsulfonate, Trifluoromethane sulfonate, phenyl sulfonate, benzyl sulfonate, p-toluene sulfonate, trimethyl benzene sulfonate, TORIISO butylbenzene sulfonate, p-chlorobenzene sulfonate, Sulfonate radicals, such as pentafluoro benzene sulfonate, methyl sulfinat, Sulfinat groups, such as phenyl sulfinat, benzene sulfinat, p-toluenesulfonate, trimethyl benzene sulfinat, pentafluoro benzene sulfinat, and trifluoromethane SURUFINETO, are mentioned.

[0069] Y The divalent hydrocarbon group of carbon numbers 1-20, the divalent halogenated hydrocarbon radical of carbon numbers 1-20, A divalent silicon content radical, a divalent germanium content radical, a divalent tin content radical, - O-, -CO-, -S-, -SO-, -SO2-, -NR5-, -P(R5)-, -P(O) and (R5)-, -BR5-, or -AlR5- (it corrects and R5 is a hydrogen atom, a halogen atom, the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20, and the halogenated hydrocarbon radical of carbon numbers 1-20) is shown.

[0070] Specifically, they are methylene, dimethyl methylene, 1, 2-ethylene, and dimethyl. - It is 1 and 2. - Ethylene, 1, 3-trimethylene, 1, 4-tetramethylen, 1, 2-cyclo hexylene, Alkylene groups, such as 1 and 4-cyclo hexylene, diphenylmethylene, The divalent hydrocarbon group of the carbon numbers 1-20, such as aryl alkylene groups, such as diphenyl -1 and 2-ethylene, The halogenated hydrocarbon radical which halogenated the divalent hydrocarbon group of the above-mentioned carbon numbers 1-20, such as chloro methylene, Methyl silylene, dimethyl silylene, diethyl silylene, JI (n-propyl) silylene, JI (i-propyl) silylene, JI (cyclohexyl) silylene, methylphenyl silylene, Alkyl silylenes, such as diphenyl silylene, JI (p-tolyl) silylene, and JI (p-chlorophenyl) silylene, Alkyl aryl silylene, an aryl silylene radical, tetramethyl - 1 Two - Disilyl, Tetra-phenyl - 1 Two - Alkyl disilyl, such as disilyl, alkyl aryl disilyl, Divalent silicon content radicals, such as an aryl silyl radical, the divalent germanium content radical which permuted the silicon of the above-mentioned divalent silicon content radical by germanium, It is the divalent tin content radical substituent which permuted the silicon of the above-mentioned divalent silicon content radical by tin, and is R5. Said R1 They are the same halogen atom, the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20, and the halogenated hydrocarbon radical of carbon numbers 1-20.

[0071] Among these, it is desirable that they are a divalent silicon content radical, a divalent germanium content radical, and a divalent tin content radical, and it is desirable that it is a divalent silicon content radical especially. Especially desirable things are alkyl silylene, alkyl aryl silylene, and aryl silylene.

[0072] The transition-metals compound expressed with the above-mentioned general formula [I] below is illustrated concretely. rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2, 7-dimethyl -4 - ethyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2, 7-dimethyl-4-n-propyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2, 7-dimethyl-4-i - propyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2, 7-dimethyl-4-n - butyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2, 7-dimethyl-4-sec-butyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2, 7-dimethyl-4-t - butyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2, 7-dimethyl-4-n - pentyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2, 7-dimethyl-4-n - hexyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2, 7-dimethyl -4 - cyclohexyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2, 7-dimethyl -4 - methylcyclohexyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2, 7-dimethyl -4 - phenylethyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2, 7-dimethyl -4 - phenyl dichloro methyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2, 7-dimethyl-4-chloro methyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw {1- (2, 7-dimethyl -4 - trimethylsilylmethyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2, 7-dimethyl -4 - trimethylsiloxy methyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-diethyl silylene - Screw {1- (2, 7-dimethyl-4-i - propyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-JI (i-propyl) silylene screw {1- (2, 7-dimethyl-4-i - propyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-JI (n-butyl) silylene screw {1- (2, 7-dimethyl-4-i - propyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-JI (cyclohexyl) silylene screw {1- (2, 7-dimethyl-4-i - propyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-methylphenyl silylene screw {1- (2, 7-dimethyl-4-i - propyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-methylphenyl silylene screw {1- (2, 7-dimethyl-4-t - butyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-diphenyl silylene screw

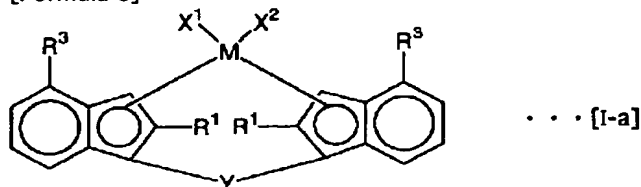
{1-(2, 7-dimethyl-4-t-butyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-diphenyl silylene screw {1-(2, 7-dimethyl-4-i-propyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-diphenyl silylene screw {1-(2, 7-dimethyl-4-ethyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-JI (p-tolyl) silylene screw {1-(2, 7-dimethyl-4-i-propyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-JI (p-chlorophenyl) silylene screw {1-(2, 7-dimethyl-4-i-propyl indenyl)} zirconium dichloride, a rac-dimethyl silylene screw {1-(2-methyl-4-i-propyl-7-ethyl indenyl)} zirconium — a jib — ROMIDO etc. is illustrated.

[0073] Moreover, rac-dimethyl silylene - Screw {1-(2, 7-dimethyl-4-i-propyl indenyl) Zirconium dimethyl, rac-dimethyl silylene - Screw {1-(2, 7-dimethyl-4-i-propyl indenyl) Zirconium methyl chloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1-(2, 7-dimethyl-4-i-propyl indenyl) zirconium - Screw {1-(trifluoromethane sulfonate), rac-dimethyl silylene - Screw {1-(2, 7-dimethyl-4-i-propyl indenyl) zirconium - Screw {1-(p-phenyl sulfinate), rac-dimethyl silylene - Screw {1-(2-phenyl-4-i-propyl-7-methyl indenyl) Zirconium dichloride etc. is illustrated.

[0074] Formula of especially the following also in the transition-metals compound shown by the above formulas [I] in this invention [I-a] A transition-metals compound as shown is used preferably.

[0075]

[Formula 8]



[0076] (Among a formula, although M, X1, X2, R1, R3, and Y are the same as a formula [I], R1 is a hydrogen atom, a methyl group, or an aryl group preferably.)

[0077] Such a formula [I-a] The desirable transition-metals compound shown is illustrated below. rac-dimethyl silylene - Screw {1-(4-phenyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1-(2-methyl-4-phenyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1-(2-methyl-4-(alpha-naphthyl) indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1-(2-methyl-4-(beta-naphthyl) indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1-(2-methyl-4-(1-anthracenyl) indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1-(2-methyl-4-(2-anthracenyl) indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1-(2-methyl-4-(9-anthracenyl) indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1-(2-methyl-4-(9-phenanthrolyl) indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1-(2-methyl-4-(p-fluorophenyl) indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1-(2-methyl-4-(pentafluorophenyl) indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1-(2-methyl-4-(p-chlorophenyl) indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1-(2-methyl-4-(m-chlorophenyl) indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1-(2-methyl-4-(o-chlorophenyl) indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1-(2-methyl-4-(o, p-dichlorophenyl) phenyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1-(2-methyl-4-(p-BUROMO phenyl) indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1-(2-methyl-4-(p-tolyl) indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1-(2-methyl-4-(m-tolyl) indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1-(2-methyl-4-(o-tolyl) indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1-(2-methyl-4-(o, o'-dimethylphenyl) indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1-(2-methyl-4-(p-ethyl phenyl) indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1-(2-methyl-4-(p-i-propyl phenyl) indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1-(2-methyl-4-(p-benzyl phenyl) indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1-(2-methyl-4-(p-biphenyl) indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1-(2-methyl-4-(m-biphenyl) indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1-(2-methyl-4-(p-trimethylsilyl phenyl) indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1-(2-methyl-4-(m-trimethylsilyl phenyl) indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1-(2-methyl-4-phenyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-diethyl silylene - Screw {1-(2-methyl-4-phenyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-G (i-propyl) silylene - Screw {1-(2-methyl-4-phenyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-G (n-butyl) Silylene - Screw {1-(2-methyl-4-phenyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-dicyclohexyl silylene - Screw {1-(2-methyl-4-phenyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-methylphenyl silylene - Screw {1-(2-methyl-4-phenyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-diphenyl silylene - Screw {1-(2-methyl-4-phenyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-JI (p-tolyl) silylene - Screw {1-(2-methyl-4-phenyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-JI (p-chlorophenyl) silylene - Screw {1-(2-methyl-4-phenyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-methylene - Screw {1-(2-methyl-4-phenyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-ethylene - Screw {1-(2-methyl-4-phenyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethylgermirene - Screw {1-(2-methyl-4-phenyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl SUTANIREN - Screw {1-(2-methyl-4-phenyl indenyl)} zirconium dichloride and rac-dimethyl silylene - a screw {1-(2-methyl-4-phenyl indenyl)} zirconium — a jib — ROMIDO etc. is illustrated.

[0078] rac-dimethyl silylene - Screw {1-(2-methyl-4-phenyl indenyl)} zirconium dimethyl, rac-dimethyl silylene - Screw {1-(2-methyl-4-phenyl indenyl) Zirconium methyl chloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1-(2-methyl-4-phenyl indenyl)} zirconium chloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1-(2-methyl-4-phenyl indenyl)} zirconium chloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1-(2-methyl-4-phenyl indenyl)} zirconium mono-chloride monochrome (trifluoromethane sulfonate), rac-dimethyl silylene - Screw {1-(2-methyl-4-phenyl indenyl)} JIRUKONIUMUJI (trifluoromethane sulfonate), rac-dimethyl silylene - Screw {1-(2-methyl-4-phenyl indenyl)} JIRUKONIUMUJI (p-toluene sulfonate), rac-dimethyl silylene - Screw {1-(2-methyl-4-phenyl indenyl)} JIRUKONIUMUJI (methyl

sulfonate), rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2-methyl-4- phenyl indenyl)} JIRUKONIUMUJI (trifluoromethane SURUFINETO), rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2-methyl-4- phenyl indenyl)} JIRUKONIUMUJI (trifluoroacetate), rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2-methyl-4- phenyl indenyl)} zirconium mono-chloride (n-butoxide), rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2-methyl-4- phenyl indenyl)} JIRUKONIUMUJI (n-butoxide), rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2-methyl-4- phenyl indenyl)} zirconium mono-chloride (phenoxide) etc. is illustrated.

[0079] It is R1 also among the above. Especially the compound that is a methyl group is desirable. Moreover, the above-mentioned formula [I-a] It sets and is R1. It is the hydrocarbon group of carbon numbers 2-6, and the transition-metals compound whose R3 is the aryl group of carbon numbers 6-16 is also used preferably. This aryl group may be permuted by the halogen atom, the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20, or the silicon content radical. A desirable compound is illustrated below among the compounds shown by said formula [I].

[0080] rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2-ethyl-4- phenyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2-ethyl-4- indenyl (alpha- naphthyl))} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2-ethyl-4- indenyl (beta- naphthyl))} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2-ethyl-4- indenyl (2-methyl-1- naphthyl))} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2-ethyl-4- indenyl (5-acenaphtyl))} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2-ethyl-4- indenyl (9-anthracenyl))} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2-ethyl-4- indenyl (9-phenan tolyl))} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2-ethyl-4- indenyl (o-methylphenyl))} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2-ethyl-4- indenyl (m-methylphenyl))} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2-ethyl-4- indenyl (p-methylphenyl))} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2-ethyl-4- indenyl (2, 3-dimethylphenyl))} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2-ethyl-4- indenyl (2, 4-dimethylphenyl))} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2-ethyl-4- indenyl (2, 5-dimethylphenyl))} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2-ethyl-4- indenyl (2, 4, 6-trimethyl phenyl))} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2-ethyl-4- indenyl (o-chlorophenyl))} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2-ethyl-4- indenyl (m-chlorophenyl))} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2-ethyl-4- indenyl (p-chlorophenyl))} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2-ethyl-4- indenyl (2, 3-dichlorophenyl))} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2-ethyl-4- indenyl (2, 6-dichlorophenyl))} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2-ethyl-4- indenyl (3, 5-dichlorophenyl))} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2-ethyl-4- indenyl (2-BUROMO phenyl))} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2-ethyl-4- indenyl (3-BUROMO phenyl))} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2-ethyl-4- (4-BUROMO phenyl) indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2-ethyl-4- indenyl (4-biphenyl))} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2-ethyl-4- indenyl (4-trimethylsilyl phenyl))} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2-n-propyl-4- phenyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2-n-propyl-4- indenyl (alpha- naphthyl))} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2-n-propyl-4- indenyl (beta- naphthyl))} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2-n-propyl-4- indenyl (2-methyl-1- naphthyl))} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2-n-propyl-4- indenyl (5-acenaphtyl))} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2-n-propyl-4- indenyl (9-anthracenyl))} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2-n-propyl-4- (9-phenan tolyl) indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2-i-propyl-4- phenyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2-i-propyl-4- indenyl (alpha- naphthyl))} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2-i-propyl-4- indenyl (beta- naphthyl))} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2-i-propyl-4- indenyl (5-acenaphtyl))} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2-i-propyl-4- indenyl (9-anthracenyl))} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2-i-propyl-4- indenyl (9-phenan tolyl))} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2-s-butyl-4- phenyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2-s-butyl-4- indenyl (alpha- naphthyl))} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2-s-butyl-4- indenyl (beta- naphthyl))} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2-s-butyl-4- indenyl (8-methyl-9- naphthyl))} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2-s-butyl-4- indenyl (5-acenaphtyl))} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2-s-butyl-4- indenyl (9-anthracenyl))} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2-s-butyl-4- indenyl (9-phenan tolyl))} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2-n-pentyl-4- phenyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2-n-pentyl-4- indenyl (alpha- naphthyl))} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2-n-butyl-4- phenyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2-n-butyl-4- indenyl (alpha- naphthyl))} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2-n-butyl-4- indenyl (beta- naphthyl))} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2-n-butyl-4- indenyl (2-methyl-1- naphthyl))} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2-n-butyl-4- indenyl (5-acenaphtyl))} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2-n-butyl-4- indenyl (9-anthracenyl))} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2-n-butyl-4- indenyl (9-phenan tolyl))} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2-i-butyl-4- phenyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2-i-butyl-4- indenyl (alpha- naphthyl))} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2-i-butyl-4- indenyl (beta- naphthyl))} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2-i-butyl-4- (2-methyl-1- naphthyl) indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2-i-butyl-4- indenyl (5-acenaphtyl))} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2-i-butyl-4- indenyl (9-anthracenyl))} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2-i-butyl-4- indenyl (9-phenan tolyl))} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2-neopentyl-4- phenyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2-neopentyl-4- indenyl (alpha- naphthyl))} zirconium

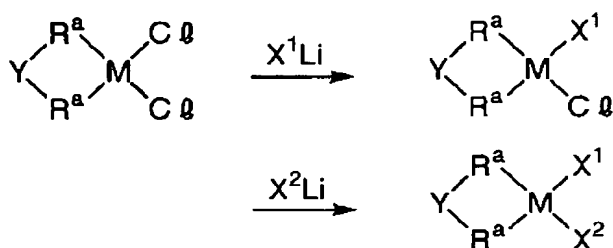
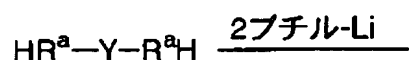
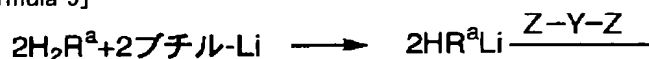
dichloride, rac-dimethyl silylene-screw {1- (2-n-hexyl-4- phenyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene - Screw {1- (2-n-hexyl-4- indenyl (alpha- naphthyl))} zirconium dichloride, rac-methylphenyl silylene - Screw {1- (2-ethyl-4- indenyl (alpha- naphthyl))} zirconium dichloride, rac-methylphenyl silylene - Screw {1- (2-ethyl-4- indenyl (9-anthracenyl))} zirconium dichloride, rac-methylphenyl silylene - Screw {1- (2-ethyl-4- indenyl (9-phenan tolyl))} zirconium dichloride, rac-diphenyl silylene - Screw {1 - } zirconium dichloride, (2-ethyl-4- Phenyl indenyl) rac-diphenyl silylene - Screw {1- (2-ethyl-4- indenyl (alpha- naphthyl))} zirconium dichloride, rac-diphenyl silylene - Screw {1- (2-ethyl-4- indenyl (9-anthracenyl))} zirconium dichloride, rac-diphenyl silylene - Screw {1- (2-ethyl-4- indenyl (9-phenan tolyl))} zirconium dichloride, rac-diphenyl silylene - Screw {1- (2-ethyl-4- indenyl (4-BIFERINIRU))} zirconium dichloride, rac-methylene - Screw {1- (2-ethyl-4- phenyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-methylene - Screw {1- (2-ethyl-4- indenyl (alpha- naphthyl))} zirconium dichloride, rac-ethylene - Screw {1- (2-ethyl-4- phenyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-ethylene - Screw {1- (2-ethyl-4- indenyl (alpha- naphthyl))} zirconium dichloride, rac-ethylene - Screw {1- (2-n-propyl-4- indenyl (alpha- naphthyl))} zirconium dichloride, rac-dimethylgermirene - Screw {1- (2-ethyl-4- phenyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethylgermirene - Screw {1- (2-ethyl-4- indenyl (alpha- naphthyl))} zirconium dichloride, rac-dimethylgermirene - Screw {1- (2-n-propyl-4- phenyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl SUTANIREN - Screw {1- (2-ethyl-4- phenyl indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl SUTANIREN - Screw {1- (2-ethyl-4-(alpha- naphthyl) indenyl)} zirconium dichloride, rac-dimethyl SUTANIREN - Screw {1- (2-n-ethyl-4- indenyl (9-phenan tolyl))} zirconium dichloride, rac-dimethyl SUTANIREN - screw {1- (2-n-propyl-4- phenyl indenyl)} zirconium dichloride etc. is illustrated.

[0081] In this invention, the transition-metals compound which transposed the zirconium to titanium, a hafnium, vanadium, niobium, a tantalum, chromium, molybdenum, and a tungsten can also be used in the above compounds.

[0082] Although said transition-metals compound is usually used as a catalyst component for olefin polymerization as racemic modification, an R form or a smooth S form can also be used for it. The transition-metals compound concerning above this inventions is Journal of Organometallic Chem.288 (1985), the 63-67th page, and the European Patent application disclosure 320,762nd. According to a number description and an example, the compound shown by the formula [I-a] can be manufactured as follows.

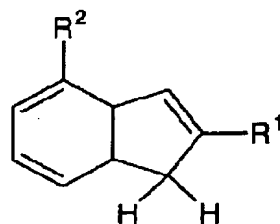
[0083]

[Formula 9]



ただし、ZはC1、Br、I、 $\sigma$ -トシル基を示し、

$\text{H}_2\text{R}^a$ は



を示す。

[0084] [B-1] used in this invention in case the catalyst for olefin polymerization is prepared An organic aluminum oxy compound may be an organic aluminum oxy compound of benzene insolubility which may be well-known aluminosilane and is conventionally illustrated by JP,2-78687,A.

[0085] Well-known aluminosilane can be conventionally manufactured, for example by the following approaches.

(1) How to make organoaluminum compounds, such as trialkylaluminum, add and react to hydrocarbon medium suspension, such as the salts containing the compound containing the water of adsorption, or water of

crystallization, for example, a magnesium chloride hydrate, a copper-sulfate hydrate, an aluminum-sulfate hydrate, a nickel-sulfate hydrate, and the 1st cerium hydrate of chlorination.

(2) How to make water, ice, and a steam act on organoaluminium compounds, such as trialkylaluminium, directly in media, such as benzene, toluene, ethyl ether, and a tetrahydrofuran.

(3) How to make organic stannic-acid ghosts, such as dimethyl tin oxide and dibutyltin oxide, react to organoaluminium compounds, such as trialkylaluminium, in media, such as Deccan, benzene, and toluene.

[0086] In addition, aluminosilane may contain a little organic metal component. Moreover, after distillation removes a solvent or an unreacted organoaluminium compound from the collected solution of the above-mentioned aluminosilane, a solvent may be made to suspend in the poor solvent of remelting or aluminosilane.

[0087] As an organoaluminium compound used in case aluminosilane is prepared Specifically Trimethylaluminum, triethylaluminum, TORIPURO pill aluminum, Triisopropyl aluminum, Tri n-butyl aluminum, triisobutylaluminum, Tri sec-butyl aluminum, Tri tert - Butyl aluminum, Triphenylaluminum, trihexyl aluminium, trioctyl aluminium, Trialkylaluminums, such as tridecyl aluminium, tricyclohexyl aluminium, Tricyclo alkylaluminum, such as tricyclo octyl aluminium, Dimethyl aluminum chloride, a diethylaluminium chloride, diethyl aluminum bromide, Dialkyl aluminum halide, such as diisobutyl aluminum chloride, Dialkyl aluminum hydrides, such as a diethyl aluminum hydride and a diisobutyl aluminum hydride, Dialkyl aluminum ARIROKISHIDO, such as dialkyl aluminum alkoxides, such as a dimethyl aluminum methoxide and diethyl aluminum ethoxide, and a diethyl aluminum phenoxide, etc. is mentioned.

[0088] Trialkylaluminium and tricyclo alkylaluminum are desirable and especially trimethylaluminum is [ among these ] desirable. Moreover, as an organoaluminium compound used in case aluminosilane is prepared, the isoprenyl aluminum expressed with general formula  $(i-C_4H_9)_x Al y z (C_5H_{10})_z$  (x, y and z are positive numbers and  $x+y+z=2$  among a formula.) can also be used. Two or more sorts of above organoaluminium compounds can be combined, and can also be used.

[0089] As a solvent used for the solution or suspension of aluminosilane, the halogenide of petroleum fractions, such as alicyclic group hydrocarbons, such as aliphatic hydrocarbon, such as aromatic hydrocarbon, such as benzene, toluene, a xylene, a cumene, and a cymene, a pentane, a hexane, a heptane, an octane, Deccan, a dodecane, hexadecane, and an OKUTA decane, a cyclopentane, a cyclohexane, cyclooctane and methylcyclopentane, a gasoline, kerosene, and gas oil, or the above-mentioned aromatic hydrocarbon, aliphatic hydrocarbon, and an alicyclic group hydrocarbon, division, a chlorination object, a bromination object, etc. be mentioned In addition, ether, such as ethyl ether and a tetrahydrofuran, can also be used. Aromatic hydrocarbon or aliphatic hydrocarbon is desirable especially among these solvents.

[0090] Compound which reacts with the transition-metals compound [A] used in this invention in case the catalyst for olefin polymerization is formed, and forms an ion pair [B-2] If it carries out, the Lewis acid, ionicity compound, and carborane compound which were indicated by JP,1-501950,A, JP,1-502036,A, JP,3-179005,A, JP,3-179006,A, JP,3-207703,A, JP,3-207704,A, US-No. 547718 official report, etc. can be mentioned.

[0091] concrete — as Lewis acid — triphenyl boron, tris (4-fluoro phenyl) boron, tris (p-tolyl) boron, tris (o-tolyl) boron, tris (3, 5-dimethylphenyl) boron, tris (pentafluorophenyl) boron,  $MgCl_2$ , aluminum  $2O_3$ , and  $SiO_2$ -aluminum  $2O_3$  etc. — it is mentioned.

[0092] As an ionicity compound, triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate, Tri n-butyl ammonium tetrakis (pentafluorophenyl) borate, N, and N-dimethyl anilinium tetrakis (pentafluorophenyl) borate, ferro SENIUMU tetrapod (pentafluorophenyl) borate, etc. are mentioned.

[0093] As a carborane compound, dodecaborane, 1-KARUBA undeca borane, bis-n-butyl ammonium (1-KARUBE dodeca) borate, Tri n-butyl ammonium (7, 8-JIKARUBA undeca) borate, Tri n-butyl ammonium (trideca hydride-7- KARUBA undeca) borate, etc. are mentioned. The above compounds [B-2] Two or more sorts can be combined and it can also use.

[0094] In this invention, in case the catalyst for olefin polymerization is formed, the [C] organoaluminium compound can be used if needed. The this [C] organoaluminium compound is shown by for example, the following general formula [III].

$R_9 n AlX_3-n$  — [III]

( $R_9$  is the hydrocarbon group of carbon numbers 1-12 among a formula, X is a halogen atom or a hydrogen atom, and n is 1-3.).

[0095] It sets to the above-mentioned general formula [III], and is  $R_9$ . Although it is the hydrocarbon group, for example, the alkyl group, cycloalkyl radical, or aryl group of carbon numbers 1-12, specifically, they are a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl group, an isobutyl radical, a pentyl radical, a hexyl group, an octyl radical, a cyclopentyl group, a cyclohexyl radical, a phenyl group, a tolyl group, etc.

[0096] As such an organoaluminium compound, the following compounds are specifically mentioned.

Trimethylaluminum, triethylaluminum, triisopropyl aluminum, Triisobutylaluminum, trioctyl aluminium, and Tri (2-ethylhexyl) Aluminum, Alkenyl aluminum, such as trialkylaluminums, such as tridecyl aluminium, and isoprenyl aluminum, Dimethyl aluminum chloride, a diethylaluminium chloride, diisopropyl aluminum chloride, Dialkyl aluminum halide, such as diisobutyl aluminum chloride and dimethyl aluminum bromide, Methylaluminium sesquichloride, ethylaluminium sesquichloride, Isopropylaluminium sesquichloride, butyl aluminum sesquichloride, Alkylaluminium sesquihalide, such as ethylaluminiumsesquibromide, Methyl aluminum dichloride, ethyl aluminum dichloride, isopropyl aluminum dichloride, ethyl aluminum — a jib — alkylaluminum hydrides, such as alkylaluminum dihalide, such as ROMIDO, a diethyl aluminum hydride, and a diisobutyl aluminum hydride, etc. are illustrated.

[0097] Moreover, as an organoaluminium compound [C], the compound shown by the following general formula [IV]

can also be used.

R9 n AIL3-n — [IV]

the inside of a formula, and R9 — the above — the same — L — ten -OR and -OSi R113 radical — - OAl and R122 A radical and -NR132 A radical and -Si R143 A radical or -N (R15) AlR162 It is a radical. n is 1-2. R10, R11, R12, and R16 A methyl group, it is an ethyl group, an isopropyl group, an isobutyl radical, a cyclohexyl radical, a phenyl group, etc., R13 is a hydrogen atom, a methyl group, an ethyl group, an isopropyl group, a phenyl group, a trimethyl silylene radical, etc., and R14 and R15 are a methyl group, an ethyl group, etc. the inside of such an organoaluminum compound — R7 n aluminum(OAlR102)3-n The compound 2 expressed, for example, Et2AlOAlEt, and 2 (iso-Bu) AlOAl (iso-Bu)2 etc. — it is desirable.

[0098] In the organoaluminum compound shown by the above-mentioned general formula [III] and [IV], the compound expressed with general formula R73aluminum is desirable, and the compound especially whose R is an isoalkyl group is desirable.

[0099] The catalyst for olefin polymerization used by this invention can prepare an organoaluminum compound [C] by mixing in a hydrocarbon solvent or an olefin the above transition-metals compounds [A], a component [B], and if needed.

[0100] As this hydrocarbon solvent, halogenated hydrocarbon or such mixture, such as aromatic hydrocarbon, such as alicycle group hydrocarbons, such as aliphatic hydrocarbon, such as a propane, butane, a pentane, a hexane, a heptane, an octane, Deccan, a dodecane, and kerosene, a cyclopentane, a cyclohexane, and methylcyclopentane, benzene, toluene, and a xylene, ethylene chloride, chlorobenzene, and dichloromethane, etc. can be used, for example.

[0101] Although the catalyst for olefin polymerization used by this invention can contact each above component in order of arbitration and can prepare it A component [B] and a transition-metals compound [A] are contacted, or it is an organic aluminum oxy compound [B-1]. An organoaluminum compound [C] is mixed. Subsequently, [ whether a transition-metals compound [A] is contacted or subsequently, an organoaluminum compound [C] is contacted by mixing a component [B] with a transition-metals compound [A], and ] Or it is desirable to mix a transition-metals compound [A] and an organoaluminum compound [C], and to contact a component [B] subsequently.

[0102] It faces preparing the catalyst for olefin polymerization as mentioned above, and about 10<sup>-8</sup> to ten<sup>-1</sup> mol [A] (polymerization volume) /of transition-metals compounds is preferably used l. in the amount of 10<sup>-7</sup> to 5xten<sup>-2</sup> mol/l.

[0103] organic aluminum oxy compound [B-1] the atomic ratio (aluminum/transition metals) of aluminum to transition metals — it is — usually — 10-10000 — it is preferably used in the amount of 20-5000.

[0104] compound [B-2] which forms an ion pair the mole ratio ([A] / [B-2]) to a transition-metals compound [A] — it is — usually — 0.01-10 — it is preferably used in the amount of 0.1-5.

[0105] An organoaluminum compound [C] is the aluminum atom (AlC) and the organic aluminum oxy compound [B-1] in \*\* [C]. An atomic ratio (AlC/AIB-1) with an inner aluminum atom (AIB-1) can usually use if needed in 0.02-20 and the amount preferably set to 0.2-10.

[0106] Each above-mentioned component may be contacted in curing units, and after it carries out contact mixing beforehand, it may be added to curing units. When making it contact beforehand, -50-150 degrees C, each component is -20-120 degrees C in temperature, and it is usually preferably desirable [ a component ] for 1 - 1000 minutes to make it contact for 5 - 600 minutes preferably. Moreover, contact temperature may be changed at the time of contact.

[0107] The catalyst for olefin polymerization used by this invention may be a catalyst for solid-state-like olefin polymerization with which a kind of catalyst component was supported by granularity, particle-like inorganic support, or organic support at least among the above.

[0108] as inorganic support — a porosity oxide — desirable — for example, Si O2 and aluminum 2O3 etc. — it can use. As organic support, it is alpha, such as ethylene, a propylene, and 1-butene. — The polymer or copolymer which uses an olefin or styrene as a principal component can be used.

[0109] Moreover, as for the olefin polymerization catalyst used by this invention, the reserve (\*\*) polymerization of the olefins, such as a propylene, ethylene, and 1-butene, may be carried out. In addition, the catalyst for olefin polymerization used by this invention can contain the water as other useful components, for example, a catalyst component, etc. in olefin polymerization besides each above component.

[0110] The propylene system elastomer (I) used by this invention can be manufactured by carrying out copolymerization of a propylene and the 1-butene to the bottom of existence of the above-mentioned catalyst for olefin polymerization, so that it may become the aforementioned presentation ratio eventually.

[0111] a polymerization — liquid phase polymerization methods, such as a suspension polymerization and solution polymerization, or a vapor-phase-polymerization method — it can carry out also in any. By the liquid phase polymerization method, the same thing as the hydrocarbon solvent shown on the occasion of catalyst preparation mentioned above can be used, and a propylene can also be used as a solvent.

[0112] When enforcing a suspension-polymerization method, -50-100 degrees C is usually preferably performed at the temperature of 0-90 degrees C, but when enforcing a solution polymerization method, 0-250 degrees C is usually preferably performed at the temperature of 20-200 degrees C. Moreover, when enforcing a vapor-phase-polymerization method, 0-120 degrees C is usually preferably performed at the temperature of 20-100 degrees C.

[0113] a polymerization — usually — ordinary pressure -100 kg/cm2 — desirable — ordinary pressure -50 kg/cm2 It can carry out under a pressure. The above-mentioned polymerization can be carried out also in which approach of

a batch process, half-continuous system, and continuous system.

[0114] It is also possible to divide a polymerization into two or more steps where reaction conditions differ, and to perform it furthermore. The molecular weight of the propylene system elastomer obtained can be adjusted by making hydrogen exist in a polymerization system, or changing polymerization temperature and the polymerization pressure force.

[0115] In this invention, in order to obtain a denaturation propylene system elastomer, the graft copolymerization of the polar monomer is carried out to a propylene system elastomer. As a polar monomer, although a hydroxyl-group content ethylene nature unsaturated compound, an amino-group content ethylene nature unsaturated compound, an epoxy group content ethylene nature unsaturated compound, unsaturated carboxylic acid and its anhydride and its derivative, a vinyl ester compound, a vinyl chloride, etc. can be mentioned, unsaturated carboxylic acid and its anhydride are desirable.

[0116] As a hydroxyl-group content ethylene nature unsaturated compound For example, hydroxyethyl (meta) acrylate, 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, 3-hydroxypropyl (meta) acrylate, 2-hydroxy 3-phenoxy propyl (meta) acrylate, 3-clo low 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, glycerol monochrome (meta) acrylate, Pentaerythritol monochrome (meta) acrylate, trimethylol propane monochrome (meta) acrylate, Tetra-methylol ethane monochrome (meta) acrylate, butanediol monochrome (meta) acrylate, Hydroxyl-group content (meta) acrylic ester and 10-undecene 1-oar, such as polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate and 2-(6-hydranalium hexanoyloxy) ethyl acrylate, 1-octene 3-oar, 2-methanol norbornene, hydroxystyrene, N-methylol acrylamide, 2-(meta) AKUROIUOKISHI ethyl acid phosphate, glycerol monoallyl ether, allyl alcohol, ant ROKISHI ethanol, 2-butene-1, 4-diol, glycerol monoalcohol, etc. can be mentioned.

[0117] The vinyl system monomer which has at least one kind of an amino group or a permutation amino group which is expressed with a bottom type as an amino-group content ethylene nature unsaturated compound can be mentioned.

- NR1 R2- (the inside of a formula, and R1 — a hydrogen atom, a methyl group, or an ethyl group — it is — R2 — a hydrogen atom and carbon numbers 1-12 — desirable — the alkyl group of carbon numbers 1-8, and carbon numbers 8-12 — it is the cycloalkyl radical of 6-9 preferably.) In addition, the above-mentioned alkyl group and a cycloalkyl radical may have a substituent further.

[0118] As such an amino-group content ethylene nature unsaturated compound For example, acrylic-acid (meta) aminomethyl, acrylic-acid (meta) propyl aminoethyl, Dimethylaminoethyl methacrylate, acrylic-acid (meta) aminopropyl, The alkyl ester system derivatives of acrylic acids, such as methacrylic-acid phenyl aminomethyl and methacrylic-acid cyclohexylamino ethyl, or a methacrylic acid Vinyl amine system derivatives, such as N-vinyl diethylamine and N-acetyl vinyl amine Acrylamide, methacrylamide, N-methylacrylamide, N,N-dimethylacrylamide, Imide, such as acrylamide system derivatives, such as N,N-dimethylaminopropyl acrylamide, p-amino hexyl succinimid, and 2-aminoethyl succinimid, can be mentioned.

[0119] As an epoxy group content ethylene nature unsaturated compound, the monomer which has the unsaturated bond radical and at least one or more epoxy groups in which a polymerization is possible is used into 1 molecule. As such an epoxy group content ethylene nature unsaturated compound For example, the glycidyl ester of unsaturated carboxylic acid, such as glycidyl acrylate and glycidyl methacrylate, Or a maleic acid, a fumaric acid, a crotonic acid, a tetrahydrophthal acid, An itaconic acid, a citraconic acid, en DOSHI sault bicyclo [2, 2, 1] HEPUTO 5-EN 2, 3-dicarboxylic acid (NAJIKKU acid TM), The monoglycidyl ester of partial saturation dicarboxylic acid, such as en DOSHI sault bicyclo [2, 2, 1] HEPUTO 5-EN 2-MECHIRU 2 and 3-dicarboxylic acid (methyl NAJIKKU acid TM), (carbon numbers 1-12 of the alkyl group in the case of monoglycidyl ester), The alkyl glycidyl ester of p-styrene carboxylic acid, allyl glycidyl ether, 2-methyl allyl glycidyl ether, styrene-p-glycidyl ether, A 3, 4-epoxy 1-butene, 3, and 4-epoxy 3-MECHIRU 1-butene, 3, 4-epoxy 1-pentene, 3, 4-epoxy 3-methyl-1-pentene, 5, a 6-epoxy 1-hexene, vinylcyclohexene monoxide, etc. can be mentioned.

[0120] As unsaturated carboxylic acid, unsaturated carboxylic acid or these derivatives (for example, an acid anhydride, acid halide, an amide, imide, ester, etc.), such as an acrylic acid, a methacrylic acid, a maleic acid, a fumaric acid, a tetrahydrophthal acid, an itaconic acid, a citraconic acid, a crotonic acid, isocrotonic acid, norbornene dicarboxylic acid, the bicyclo [2, 2, 1] hept-2-en -5, and 6-dicarboxylic acid, can be mentioned, for example.

[0121] As this derivative, for example Chlorination MARENIRU, MARENIRU imide, a maleic anhydride, Itaconic acid anhydride, an anhydrous citraconic acid, tetrahydro phthalic anhydride, the bicyclo [2, 2, 1] hept-2-en -5, 6-dicarboxylic acid anhydride, Maleic-acid dimethyl, maleic-acid monomethyl, a diethyl maleate, Diethyl fumarate, dimethyl itaconate, citraconic-acid diethyl, tetrahydrophthal acid dimethyl, Bicyclo [2, 2, 1] HEPUTO 2-EN 5, 6-dicarboxylic acid dimethyl, Hydroxyethyl (meta) acrylate, hydroxypropyl (meta) acrylate, glycidyl (meta) acrylate, methacrylic-acid aminoethyl, methacrylic-acid aminopropyl, etc. can be mentioned.

[0122] As a vinyl ester compound, vinyl acetate, propionic-acid vinyl, n-butanoic acid vinyl, isobutyric-acid vinyl, vinyl pivalate, caproic-acid vinyl, parser tick acid vinyl, lauryl acid vinyl, stearin acid vinyl, benzoic-acid vinyl, salicylic-acid vinyl, cyclohexane-carboxylic-acid vinyl, etc. can be mentioned, for example.

[0123] These polar monomers can be used by independent or plurality. Moreover, as for the above-mentioned polar monomer, it is desirable that graft copolymerization is preferably carried out 0.5 to 10% of the weight 0.1 to 15% of the weight to a propylene system elastomer.

[0124] It can consider as the approach of carrying out the graft copolymerization of at least one sort of polar monomers chosen from the above-mentioned polar monomer, and various approaches can be mentioned to said propylene system elastomer. For example, dissolve a propylene system elastomer in an organic solvent, and heating



fusion of the approach and propylene system elastomer which it adds [ elastomer ], and heat, stir and carry out the graft copolymerization reaction of the above-mentioned polar monomer and the radical polymerization initiator is carried out. A polar monomer and a radical polymerization initiator are added to the melt obtained. Stir and the approach of carrying out graft copolymerization, a propylene system elastomer, a polar monomer, and a radical polymerization initiator are mixed beforehand. How to carry out a graft copolymerization reaction, while supplying the mixture obtained to an extruder and carrying out heating kneading. After carrying out impregnation of the solution which comes to dissolve the above-mentioned polar monomer and a radical polymerization initiator in an organic solvent to a propylene system elastomer, it can heat to the highest temperature which ethylene and an alpha olefin random copolymer do not dissolve, and the approach of carrying out a graft copolymerization reaction etc. can be mentioned.

[0125] The 50 degrees C or more of the range of 80-200 degrees C are suitable for especially reaction temperature, and reaction time is about 1 - 10 hours.

[0126] Although any of a batch process and continuous system are sufficient as a reaction method, in order to carry out graft copolymerization to homogeneity, its batch process is desirable.

[0127] Although the radical polymerization initiator to be used is good anything if the reaction of said propylene system elastomer and said polar monomer is promoted, organic peroxide and its organic ester are especially desirable.

[0128] Specifically Benzoyl peroxide, dichlorobenzoyl peroxide, Dicumyl peroxide, G tert-butyl peroxide, 2, the 5-dimethyl 2, 5-JI (peroxy benzoate) hexyne 3 and 1, 4-screw (tert-butylperoxy isopropyl) benzene, Lauroyl peroxide, tert-butyl per acetate, 2, the 5-dimethyl 2, 5-JI (tert-butylperoxy) hexyne 3 and 2, the 5-dimethyl 2, 5-JI (tert-butyl peroxide) hexane, tert-butyl benzoate, tert-butyl per phenyl acetate, tert-butyl per iso butyrate, tert-butyl per-sec-octoate, There are tert-butyl per pivalate, cumyl per pivalate, and tert-butyl per diethyl acetate, in addition there are an azo compound, for example, azobis isobutyl nitril, and dimethyl azo isobutyl nitril.

[0129] Dialkyl peroxide, such as dicumyl peroxide, G tert-butyl peroxide, 2, 5-dimethyl 2, 5-JI (tert-butylperoxy) hexyne 3 and 2, 5-dimethyl 2, 5-JI (tert-butylperoxy) hexane, 1, and 4-screw (tert-butylperoxy isopropyl) benzene, is [ among these ] desirable then.

[0130] As for a radical polymerization initiator, it is desirable to be used in the amount of 0.001 - 10 weight section extent to the propylene system elastomer 100 weight section. Although the inside of an organic solvent or a non-solvent can perform a graft reaction as aforementioned, since the constituent which dissolved the denaturation propylene system elastomer in the organic solvent in this invention is used as adhesives etc., when it reacts in an organic solvent, remaining as it is or the organic solvent which is congener or other type further is added, and adhesives etc. are prepared. When a graft reaction is performed without using an organic solvent, an organic solvent is added anew, a graft product is dissolved, and it considers as adhesives etc.

[0131] thus, in addition to the reaction time or reaction back, as an organic solvent for preparing adhesives etc. Although not limited especially, for example Aromatic hydrocarbon, such as benzene, toluene, and a xylene,

Since it became timeout time, translation result display processing is stopped.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-345098  
(P2000-345098A)

(43) 公開日 平成12年12月12日 (2000. 12. 12)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード (参考)
C 0 9 D 151/06		C 0 9 D 151/06	4 J 0 2 6
C 0 8 F 255/02		C 0 8 F 255/02	4 J 0 3 8
255/08		255/08	
C 0 9 D 151/04		C 0 9 D 151/04	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願平11-155467	(71) 出願人	000005887 三井化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22) 出願日	平成11年6月2日 (1999. 6. 2)	(72) 発明者	時田 卓 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井化学株式会社内
		(72) 発明者	斉藤 忠雄 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井化学株式会社内
		(74) 代理人	100080159 弁理士 渡辺 望裕 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コーティング剤

(57) 【要約】

【課題】 無公害型で、ヒートシール温度が低いコーティング剤の提供。

【解決手段】 低融点で、分子量分布が狭く ( $M_w/M_n$  が3以下)、かつランダム性が大きい (B値が1. 0~1. 5) プロピレン・1-ブテンエラストマーに、極性モノマーを0. 1~15重量%グラフトして得た変性プロピレン・1-ブテンエラストマーを、有機溶媒に溶解または分散して得たコーティング剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】極性モノマーによってグラフト変性されたプロピレン系エラストマーが、有機溶剤に溶解または分散してなるコーティング剤において、該変性プロピレン系エラストマーが、(a) プロピレンを50～95モル%、1-ブテンを5～50モル%含有し、(b) 135℃、デカリン中で測定される極限粘度が0.1～12dl/gであり、(c) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)による分子量分布(Mw/Mn)が3以下であり、(d) 共重合モノマー連鎖分布のランダム性を示すパラメータB値が1.0～1.5であるプロピレン系エラストマー(I)に、グラフト量が0.1～15重量%となるように、極性モノマーをグラフトしたものであることを特徴とするコーティング剤。

【請求項2】プロピレン系エラストマー(I)が、前記特性(a)～(c)に加えて、前記(d)パラメータB値が1.0～1.3であり、かつ(e)示差走査型熱量計による融点Tmが60～140℃であり、かつ該融点Tmと、1-ブテン構成単位含量M(モル%)との関係が、

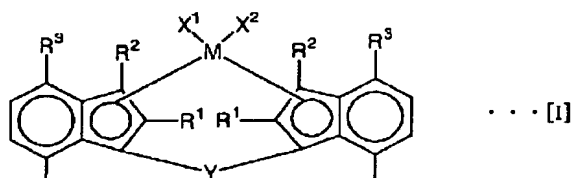
$$-2.6M + 130 \leq T_m \leq -2.3M + 155$$

であり、(f) X線回折法による結晶化度Cと、1-ブテン構成単位含量M(モル%)との関係が、

$$C \geq -1.5M + 75$$

であることを特徴とする請求項1のコーティング剤。

【請求項3】プロピレン系エラストマー(I)が、  
[A] 下記一般式[I]で表される遷移金属化合物と、  
【化1】



(式中、Mは周期律表第IVa、V a、VI a族の遷移金属であり、R<sup>1</sup> およびR<sup>2</sup>は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基であり、R<sup>3</sup> は、炭素数3～20の2級または3級アルキル基または炭素数6～16のアリール基であり、R<sup>4</sup> は、水素原子または炭素数1～20のアルキル基であり、X<sup>1</sup> およびX<sup>2</sup> は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基またはイオウ含有基であり、Yは、炭素数1～20の2価の炭化水素基、炭素数1～20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、-O-、-CO-、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-NR<sup>5</sup>-、-P(R<sup>5</sup>)-、-P(O)(R<sup>5</sup>)-、-BR<sup>5</sup>-または

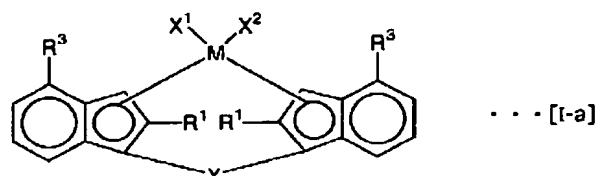
-A1R<sup>5</sup>- [ただしR<sup>5</sup> は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基] である。)

[B] [B-1] 有機アルミニウムオキシ化合物および/または[B-2] 前記遷移金属化合物[A]と反応してイオン対を形成する化合物と、必要に応じて[C] 有機アルミニウム化合物とを含むオレフィン重合用触媒の存在下に、プロピレンと1-ブテンとを共重合させることにより製造されたものであることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のコーティング剤。

【請求項4】前記遷移金属化合物[A]を示す一般式[I]において、R<sup>1</sup>がメチル基であることを特徴とする請求項3に記載のコーティング剤。

【請求項5】前記遷移金属化合物[A]が、下記一般式[I-a]で示されるものであることを特徴とする請求項3に記載のコーティング剤。

【化2】



(式中、M、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup> およびYは、前記式[I]の定義と同じであり、R<sup>1</sup>は炭素数2～6の炭化水素基であり、R<sup>3</sup>は炭素数6～16のアリール基であり、このアリール基はハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基またはケイ素含有基で置換されていてもよい。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非塩素系コーティング剤に関するものであり、より詳細には塗料、プライマー、接着剤として有用なコーティング剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】難接着性のポリプロピレンとアルミニウム等の金属との接着剤として、変性ポリプロピレンの樹脂分散物が提案されている(特開昭63-12651号公報)。しかし、これはヒートシール温度が高いという欠点があった。

【0003】本発明者らは、この樹脂分散物のヒートシール温度を下げるために、(a) 示差熱分析で測定した融点が、120℃以上160℃以下、(b) X線回折法により測定した結晶化度が50%以上70%未満、

(c) 極限粘度[η]が、0.3～1.5dl/g

(d) 不飽和カルボン酸またはその無水物の含有量が、0.1～10重量%である、不飽和カルボン酸またはその無水物が一部もしくは全部グラフトされた変性ポリプロピレンを、炭化水素系溶剤に固体状態で分散した樹脂分散物を常温で蒸発乾固して得られる変性ポリプロピレ

ンの粉体が、塗料や接着剤として有用であることを提案した（特開平3-91514号公報）。

【0004】本発明者らは、さらにヒートシール温度を下げるために、変性ポリプロピレンとして、示差熱分析で測定した融点が120℃未満の、プロピレンと炭素数4以上の $\alpha$ -オレフィンからなるプロピレン系エラストマーを使用することを提案した（特願平10-25806号）。

【0005】上記低融点のプロピレン系エラストマーは、固体状チタンとアルキルアルミニウムとからなるチタン系触媒あるいはジルコニウム、ハフニウムなどのメタロセン化合物とアルキルアルミノオキサンとからなるメタロセン系触媒を用いて製造されている。

【0006】しかしながら、上記の固体状チタン系触媒を用いて製造されるプロピレン系エラストマーの場合は、一般的に分子量分布が広く、塗膜にした場合にべたつく等の問題点があった。また、メタロセン系触媒を用いて製造されるプロピレン系エラストマーは、分子量分布は狭いが、低温でのヒートシール性・強度が必ずしも充分とは言えなかった。

【0007】一方、ポリオレフィン、特にポリプロピレン塗装用プライマーあるいは塗料として、ポリプロピレンとの良好な密着性に加えて、ポリプロピレンの融点以下の温度で成膜可能な点から、主に塩素化ポリプロピレンおよびその変性物が使用されてきた。しかしながら、近年環境問題の高まりから、製造時または廃棄処理時の作業環境を損なう塩素系化合物の使用は好まれず、またポリオレフィン成型品をリサイクルする際の分別の困難性の問題もあった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のような問題点を解決することを目的としており、具体的には接着剤としては、塗膜のべたつきがなく、特に低温ヒートシール性に優れ、プライマー、塗料原料としては非塩素系でありながら、ポリプロピレン等のポリオレフィンと良好な密着性を有する変性プロピレン系エラストマーを含有するコーティング剤を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明のコーティング剤は、極性モノマーによりグラフト変性されたプロピレン系エラストマーと有機溶剤から構成される。すなわち、極性モノマーによってグラフト変性されたプロピレン系エラストマーが、有機溶剤に溶解または分散してなるコーティング剤において、該変性プロピレン系エラストマーが、(a) プロピレンを50～95モル%、1-ブテンを5～50モル%含有し、(b) 135℃、デカリン中で測定される極限粘度が0.1～12dl/gであり、(c) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）による分子量分布（ $M_w/M_n$ ）が3以下であり、(d) 共重合モノマー連鎖分布のランダム性を示

すパラメータB値が1.0～1.5であるプロピレン系エラストマー（I）に、グラフト量が0.1～15重量%となるように、極性モノマーをグラフトしたものであることを特徴とするコーティング剤である。

【0010】好ましい本発明は、プロピレン系エラストマー（I）が、前記特性（a）～（c）に加えて、前記（d）パラメータB値が1.0～1.3であり、かつ（e）示差走査型熱量計による融点 $T_m$ が60～140℃であり、かつ該融点 $T_m$ と、1-ブテン含量M（モル%）との関係が、

$$-2.6M + 130 \leq T_m \leq -2.3M + 155$$

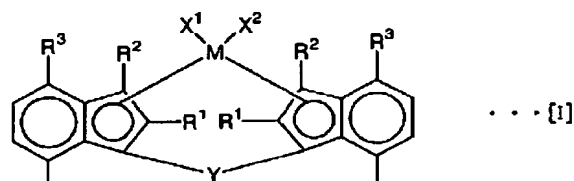
であり、（f）X線回折法による結晶化度Cと、1-ブテン含量M（モル%）との関係が、

$$C \geq -1.5M + 75$$

であることを特徴とするコーティング剤である。

【0011】また好ましい本発明は、プロピレン系エラストマー（I）が、

[A] 下記一般式 [I] で表される遷移金属化合物と、  
[化3]



（式中、Mは周期律表第IVa、Vb、VIa族の遷移金属であり、 $R^1$  および  $R^2$  は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基であり、 $R^3$  は、炭素数3～20の2級または3級アルキル基または炭素数6～16のアリール基であり、 $R^4$  は、水素原子または炭素数1～20のアルキル基であり、 $X^1$  および  $X^2$  は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基またはイオウ含有基であり、Yは、炭素数1～20の2価の炭化水素基、炭素数1～20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、-O-、-CO-、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-NR<sup>5</sup>-、-P（R<sup>5</sup>）-、-P（O）（R<sup>5</sup>）-、-BR<sup>5</sup>-または-AIR<sup>5</sup>- [ただしR<sup>5</sup>は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基] である。）

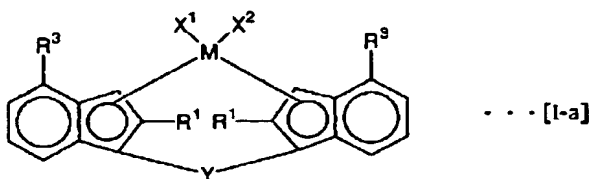
[B] [B-1] 有機アルミニウムオキシ化合物および/または[B-2] 前記遷移金属化合物 [A] と反応してイオン対を形成する化合物と、必要に応じて [C] 有機アルミニウム化合物とを含むオレフィン重合用触媒の存在下に、プロピレンと1-ブテンとを共重合させることにより製造されたものであることを特徴とするコーティング剤

である。

【0012】さらに好ましい本発明は、前記遷移金属化合物【A】を示す一般式【I】において、 $R^1$ がメチル基であることを特徴とするコーティング剤である。

【0013】より好ましい本発明は、前記遷移金属化合物【A】が、下記一般式【I-a】で示されるものであることを特徴とするコーティング剤である。

【化4】



(式中、M、 $X^1$ 、 $X^2$ およびYは、前記式【I】の定義と同じであり、 $R^1$ は炭素数2～6の炭化水素基であり、 $R^3$ は炭素数6～16のアリール基であり、このアリール基はハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基またはケイ素含有基で置換されていてもよい。)

【0014】

【発明の実施の形態】本発明に係わる変性プロピレン系エラストマーは、下記の特定のプロピレン系エラストマー(1)に、極性モノマーがグラフト共重合してなるものである。このプロピレン系エラストマー(1)は、プロピレンと1-ブテンとのランダム共重合体であるが、まずこれについて説明する。

【0015】(1)プロピレン系エラストマーは、プロピレンを50～95モル%、好ましくは60～93モル%、より好ましくは70～90モル%の量で、1-ブテンを5～50モル%、好ましくは7～40モル%、より好ましくは10～30モル%の量で含有している。

【0016】このプロピレン系エラストマーは、プロピレンおよび1-ブテン以外のオレフィンから導かれる単位を、少量、例えば10モル%以下、望ましくは5モル%以下の量で含んでいてもよい。

【0017】(2)プロピレン系エラストマーの135℃、デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ は、0.1～1.2dl/g、好ましくは0.5～1.2dl/g、より好ましくは1～1.2dl/gである。

【0018】(3)プロピレン系エラストマーのゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により求められる分子量分布( $M_w/M_n$ )は3以下であり、好ましくは2.0～3.0、より好ましくは2.0～2.5である。

【0019】(4)プロピレン系エラストマーの共重合モノマー連鎖分布のランダム性を示すパラメータB値は

1.0～1.5、好ましくは1.0～1.3、より好ましくは1.0～1.2である。

【0020】このパラメータB値はコールマン等(B.D. Coleman and T.G. Fox, J. Polym. Sci., A1, 3183(1963))により提案されており、以下のように定義される。

$$B = P_{12} / (2 P_1 \cdot P_2)$$

ここで、 $P_1$ 、 $P_2$ はそれぞれ第1モノマー、第2モノマー含量分率であり、 $P_{12}$ は全二分子連鎖中の(第1モノマー)・(第2モノマー)連鎖の割合である。

【0021】なお、このB値が1のときはベルヌーイ統計に従い、 $B < 1$ のときは共重合体はブロック共重合体的であり、 $B > 1$ のとき交互共重合体的である。さらにプロピレン系エラストマー(1)は、上記のような特性に加えて下記の特性を満たすことが好ましい。

【0022】(5)プロピレン系エラストマーの示差走査型熱量計によって測定される融点 $T_m$ は、60～140℃、好ましくは80～130℃である。またこの融点 $T_m$ と、前記1-ブテン構成単位含量M(モル%)との関係が

$$-2.6M + 130 \leq T_m \leq -2.3M + 155$$

であることが望ましい。

【0023】(6)プロピレン系エラストマーのX線回折法により測定される結晶化度Cと、1-ブテン構成単位含量M(モル%)との関係が

$$C \geq -1.5M + 75$$

であることが望ましい。

【0024】上記のようなプロピレン系エラストマー

(1)の立体規則性は、下記に示すようなトリアドクティシティ(mm分率)によって評価することができる。このmm分率は、重合体鎖中に存在する3個の頭-尾結合したプロピレン単位連鎖を表面ジグザグ構造で表したとき、そのメチル基の分岐方向が同一である割合として定義され、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルから求められる。

【0025】具体的に、プロピレン系エラストマーのmm分率を $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルから求める際には、重合体鎖中に存在するプロピレン単位を含む3連鎖のうち、(i)頭-尾結合したプロピレン単位3連鎖、および(ii)頭-尾結合したプロピレン単位とブテン単位とからなり、かつ第2単位目がプロピレン単位であるプロピレン単位・ブテン単位3連鎖が対象とされる。

【0026】これら3連鎖(i)および3連鎖(ii)中の第2単位目(プロピレン単位)の側鎖メチル基のピーク強度(面積)を下記式に代入してmm分率が求められる。

【0027】

【数1】

$$\text{mm分率 (\%)} = \frac{\text{メチル基強度}[\text{PPP}(\text{mm})+\text{PPB}(\text{mm})+\text{BPB}(\text{mm})]}{\text{メチル基強度}[\text{PPP}(\text{mm})+\text{PPB}(\text{mm})+\text{BPB}(\text{mm})+\text{PPP}(\text{mr})+\text{PPB}(\text{mr})+\text{BPB}(\text{mr})+\text{PPP}(\text{rr})+\text{PPB}(\text{rr})+\text{BPB}(\text{rr})]} \times 100$$

【0028】このように求められるプロピレン系エラストマー (I) のmm分率は90%以上、好ましくは92%以上、より好ましくは94%以上である。以下に詳細に説明する。

【0029】プロピレン系エラストマーの<sup>13</sup>C-NMRスペクトルは、サンプル管中でプロピレン系エラストマーをロック溶媒として少量の重水素化ベンゼンを含むヘキサクロブタジエンに完全に溶解させた後、120℃においてプロトン完全デカップリング法により測定される。測定条件は、フリップアングルを45°とし、パルス間隔を3.4T<sub>1</sub>以上 (T<sub>1</sub>はメチル基のスピン格子緩和時間のうち最長の値) とする。メチレン基およびメチン基のT<sub>1</sub>は、メチル基より短いので、この条件では試料中のすべての炭素の磁化の回復は99%以上である。ケミカルシフトは、テトラメチルシランを基準として頭-尾結合したプロピレン単位5連鎖 (mmmm) の

第3単位目のメチル基炭素ピークを21.593ppmとして、他の炭素ピークはこれを基準とする。

【0030】このように測定されるプロピレン系エラストマーの<sup>13</sup>C-NMRスペクトルのうち、プロピレン単位の側鎖メチル基が観測されるメチル炭素領域 (約19.5~21.9ppm)は、第1ピーク領域 (約21.0~21.9ppm)、第2ピーク領域 (約20.2~21.0ppm)、第3ピーク領域 (約19.5~20.2ppm) に分類される。

【0031】そしてこれら各領域内には、下記表に示すような頭-尾結合3連鎖(i) および3連鎖(ii)中の第2単位目 (プロピレン単位) の側鎖メチル基ピークが観測される。

【0032】

【表1】

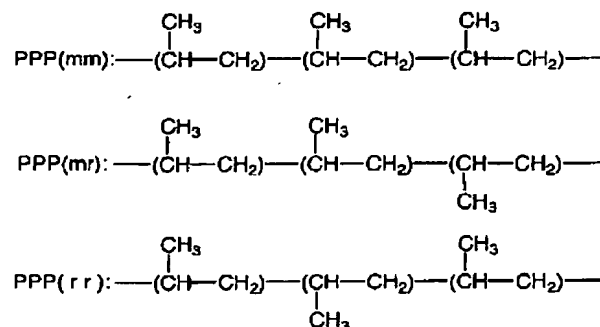
表 1

シフト値		メチル炭素領域 (19.5~21.9ppm)		
		第1領域 (ppm) 21.0~21.9	第2領域 (ppm) 20.2~21.0	第3領域 (ppm) 19.5~20.2
頭 尾 結 合	連鎖 (i)	PPP (mm)	PPP (mr)	PPP (rr)
	連鎖 (ii)	PPB (mm) BPB (mm)	PPB (mr) BPB (mr) PPB (rr) BPB (rr)	

【0033】表中、Pはプロピレンから導かれる単位、Bは1-ブテンから導かれる単位を示す。上記表に示される頭-尾結合3連鎖(i) および3連鎖(ii)のうち、(i) 3連鎖がすべてプロピレン単位からなるPPP (mm)、PPP (mr)、PPP (rr) について、メチル基の方向を下記に表面ジグザグ構造で図示する。(ii) ブテン単位を含む3連鎖 (PPB、BPB) のmm、mr、rr結合は、このPPP結合(i) に準ずる。

【0034】

【化5】

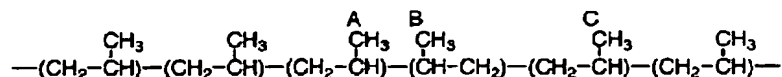


【0035】第1領域では、mm結合したPPP、PPB、BPB 3連鎖中の第2単位 (プロピレン単位) 目のメチル基が共鳴する。第2領域では、mr結合したPPP、PPB、BPB 3連鎖中の第2単位 (プロピレン単位) 目のメチル基およびrr結合したPPB、BPB 3

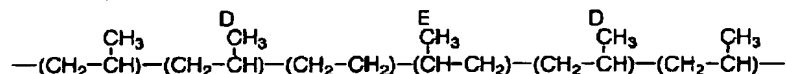
連鎖中の第2単位（プロピレン単位）目のメチル基が共鳴する。

【0036】第3領域では、*rr*結合したPPP3連鎖の第2単位（プロピレン単位）目のメチル基が共鳴する。したがってプロピレン系エラストマーのトリアダクティシティ（mm分率）は、上記式で示されるように、19.5～21.9ppm（メチル炭素領域）に表れるピークの全面積を100%とした場合に、21.0～21.9ppm（第1領域）に表れるピークの面積の割合（百分率）として求められる。

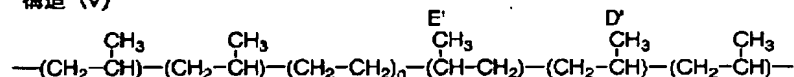
構造 (iii)



構造 (iv)



構造 (v)



( $n \geq 2$ )

【0039】上記の構造(iii)、(iv)および(v)に由来するメチル基のうち、メチル基炭素Aおよびメチル基炭素Bは、それぞれ17.3ppm、17.0ppmで共鳴するので、炭素Aおよび炭素Bに基づくピークは、前記第1～3領域（19.5～21.9ppm）内には現れない。さらにこの炭素Aおよび炭素Bは、ともに頭一尾結合に基づくプロピレン3連鎖に関与しないので、上記のトリアダクティシティ（mm分率）の計算では考慮する必要はない。

【0040】またメチル基炭素Cに基づくピーク、メチル基炭素Dに基づくピークおよびメチル基炭素D'に基づくピークは、第2領域に現れ、メチル基炭素Eに基づくピークおよびメチル基炭素E'に基づくピークは第3領域に現れる。

【0041】したがって第1～3メチル炭素領域には、PPE-メチル基（プロピレン-プロピレン-エチレン連鎖中の側鎖メチル基）（20.7ppm付近）、EPE-メチル基（エチレン-プロピレン-エチレン連鎖中の側鎖メチル基）（19.8ppm付近）、メチル基C、メチル基D、メチル基D'、メチル基Eおよびメチル基E'に基づくピークが現れる。

【0042】このようにメチル炭素領域には、頭一尾結合3連鎖(i)および3連鎖(ii)に基づかないメチル基のピークも観測されるが、上記式によりmm分率を求める際にはこれらは下記のように補正される。

【0037】なおプロピレン系エラストマーは、上記のような頭一尾結合した3連鎖(i)および3連鎖(ii)以外にも、下記構造(iii)、(iv)および(v)で示されるような位置不規則単位を含む部分構造を少量有しており、このような他の結合によるプロピレン単位の側鎖メチル基に由来するピークも上記のメチル炭素領域（19.5～21.9ppm）内に観測される。

【0038】

【化6】

【0043】PPE-メチル基に基づくピーク面積は、PPE-メチン基（30.6ppm付近で共鳴）のピーク面積より求めることができ、EPE-メチル基に基づくピーク面積は、EPE-メチン基（32.9ppm付近で共鳴）のピーク面積より求めることができる。

【0044】メチル基Cに基づくピーク面積は、隣接するメチン基（31.3ppm付近で共鳴）のピーク面積より求めることができる。メチル基Dに基づくピーク面積は、前記構造(iv)の $\alpha\beta$ メチレン炭素に基づくピーク

（34.3ppm付近および34.5ppm付近で共鳴）のピーク面積の和の1/2より求めることができ、メチル基D'に基づくピーク面積は、前記構造(v)のメチル基E'のメチル基の隣接メチン基に基づくピーク（33.3ppm付近で共鳴）の面積より求めることができる。

【0045】メチル基Eに基づくピーク面積は、隣接するメチン炭素（33.7ppm付近で共鳴）のピーク面積より求めることができ、メチル基E'に基づくピーク面積は、隣接するメチン炭素（33.3ppm付近で共鳴）のピーク面積より求めることができる。

【0046】したがってこれらのピーク面積を第2領域および第3領域の全ピーク面積より差し引くことにより、頭一尾結合したプロピレン単位3連鎖(i)および3連鎖(ii)に基づくメチル基のピーク面積を求めることができる。

【0047】以上により頭一尾結合したプロピレン単位

3連鎖(i) および3連鎖(ii)に基づくメチル基のピーク面積を評価することができるので、上記式に従ってmm分率を求めることができる。

【0048】なおスペクトル中の各炭素ピークは、文献(Polymer, 30, 1350(1989))を参考にして帰属を決めることができる。またプロピレン系エラストマー(I)は、プロピレン連鎖中に存在するプロピレンの2,1-挿入あるいは1,3-挿入に基づく異種結合単位(位置不規則単位)を含む構造を少量有していることがある。

【0049】重合時、プロピレンは、通常1,2-挿入(メチレン側が触媒と結合する)して前記のような頭-尾結

合したプロピレン連鎖を形成するが、稀に2,1-挿入あるいは1,3-挿入することがある。2,1-挿入および1,3-挿入したプロピレンは、重合体中で、前記構造(iii)、(iv)および(v)で示されるような位置不規則単位を形成する。

【0050】重合体構成単位中のプロピレンの2,1-挿入および1,3-挿入の割合は、前記の立体規則性と同様に<sup>13</sup>C-NMRスペクトルを利用して、Polymer, 30, 1350(1989)を参考にして下記の式から求めることができる。

【0051】

【数2】

$$\text{位置不規則単位の割合} = \frac{2,1\text{-挿入に基づく} \{0.51\alpha\beta(\text{構造(III)}),(v)) + 0.251\alpha\beta(\text{構造(iv)})\}}{1\alpha\alpha + 1\alpha\beta(\text{構造(III)}),(v)) + 0.5(1\alpha\gamma + 1\alpha\beta(\text{構造(iv)}) + 1\alpha\delta)} \times 100$$

【0052】なおピークの重なりなどにより、 $1\alpha\beta$ などの面積を直接スペクトルより求めることが困難な場合は、対応する面積を有する他の炭素ピークで補正することができる。

【0053】プロピレン系エラストマー(I)は、上記のようにして求められるプロピレン鎖中に存在するプロピレンの2,1-挿入に基づく異種結合単位を、全プロピレン構成単位中、0.01%以上、具体的には0.01~0.3%程度の割合で含んでいてもよい。

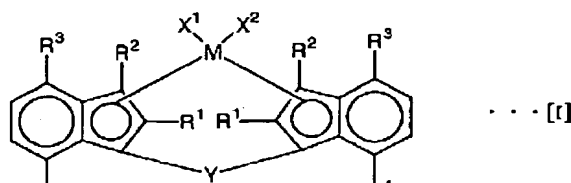
【0054】またプロピレン系エラストマーのプロピレンの1,3-挿入に基づく位置不規則単位の割合は、 $\beta\gamma$ ピーク(27.4ppm付近で共鳴)により求めることができる。プロピレン系エラストマー(I)は、プロピレンの1,3-挿入に基づく異種結合の割合が0.05%以下であってよい。

【0055】上記のような本発明で用いられるプロピレン系エラストマー(I)は、[A]特定の遷移金属化合物と、[B][B-1]有機アルミニウムオキシ化合物および/または[B-2]前記遷移金属化合物[A]と反応してイオン対を形成する化合物と、必要に応じて[C]有機アルミニウム化合物とがなるオレフィン重合用触媒の存在下にプロピレンと1-ブテンとを共重合させることにより得られる。

【0056】上記のような遷移金属化合物[A]は、下記一般式[I]で示される。

【0057】

【化7】



【0058】式中、Mは周期律表第IVa、Va、VIa族の遷移金属であり、具体的には、チタニウム、ジルコニ

ウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステンであり、好ましくはチタニウム、ジルコニウム、ハフニウムであり、特に好ましくはジルコニウムである。

【0059】 $R^1$  および  $R^2$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基である。

【0060】具体的に、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられ、炭素数1~20の炭化水素基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのアルキル基、ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基、ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基、フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ピフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントラセニル、フェナントリルなどのアリール基などが挙げられ、ハロゲン化炭化水素基としてはこれら炭化水素基がハロゲン原子で置換された基が挙げられる。

【0061】またメチルシリル、フェニルシリルなどのモノ炭化水素置換シリル、ジメチルシリル、ジフェニルシリルなどのジ炭化水素置換シリル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどのトリ炭化水素置換シリル、トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルのシリルエーテル、トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基、トリメチルフェニルなどのケイ素置換アリール基などのケイ素含有置換基が挙げられる。

【0062】さらにヒドロオキシ基、メトキシ、エトキ



シ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基、フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリロキシ基、フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリーラルコキシ基などの酸素含有置換基、前記含酸素化合物の酸素がイオウに置換したイオウ含有基、アミノ基、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジェチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノなどのアルキルアミノ基、フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリーラルアミノ基またはアルキルアリーラルアミノ基などの窒素含有基、ジメチルフォスフィノ、ジフェニルフォスフィノなどのフォスフィノ基などのリン含有基が挙げられる。

【0063】 $R^1$ としては、これらのうちでも水素原子、メチル基、炭素数2～6の炭化水素基、アリール基などが好ましく、特にメチル基、炭素数2～6の炭化水素基が好ましい。 $R^2$ としては、これらのうち水素原子、炭化水素基が好ましく、特に水素原子が好ましい。

【0064】 $R^3$ は、ハロゲン原子、ケイ素含有基で置換されていてもよい炭化水素基であり、中でも炭素数3～20の2級または3級アルキル基、またはアリール基であることが望ましい。

【0065】具体的には、2級または3級アルキル基としては、i-プロピル、i-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、1,2-ジメチルプロピル、2,3-ジメチルブチル、is-o-ペンチル、tert-ペンチル、ネオペンチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル、is-o-ヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどが挙げられ、アリール基としては、フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、 $\alpha$ -または $\beta$ -ナフチル、メチルナフチル、アントラセニル、フェナントリル、ベンジルフェニル、ピレニル、アセナフチル、フェナレニル、アセアントリレニル、テトラヒドロナフチル、インダニル、ビフェニルなどのアリール基、ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピル、トリルメチルなどのアリーラルアルキル基などが挙げられ、これらは2重結合、3重結合を含んでいてもよい。これらの基は、 $R^1$ で示したようなハロゲン原子、ケイ素含有基などで置換されていてもよい。

【0066】 $R^4$ は水素原子または炭素数1～20のアルキル基である。アルキル基としては、具体的に、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシル、ノルボルニル、アダマンチルなどの鎖状アルキル基および環状アルキル基が挙げられる。これらの基は、 $R^1$ で示したようなハロゲン原子、ケイ素含有基で置換されていてもよい。

【0067】 $X^1$ および $X^2$ は、水素原子、ハロゲン原

子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基またはイオウ含有基である。

【0068】これらのうち、ハロゲン原子、酸素含有基、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基は、前記 $R^1$ の場合と同じである。イオウ含有基としては、前記 $R^1$ で示された基とともにさらに、メチルスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、フェニルスルホネート、ベンジルスルホネート、p-トルエンスルホネート、トリメチルベンゼンスルホネート、トリイソブチルベンゼンスルホネート、p-クロルベンゼンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネートなどのスルホネート基、メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンゼンスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネート、トリフルオロメタンスルフィネートなどスルフィネート基が挙げられる。

【0069】Yは、炭素数1～20の2価の炭化水素基、炭素数1～20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^5-$ 、 $-P(R^5)-$ 、 $-P(O)(R^5)-$ 、 $-BR^5-$ または $-AlR^5-$ （ただし $R^5$ は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基）を示す。

【0070】具体的には、メチレン、ジメチルメチレン、1,2-エチレン、ジメチル-1,2-エチレン、1,3-トリメチレン、1,4-テトラメチレン、1,2-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキシレンなどのアルキレン基、ジフェニルメチレン、ジフェニル-1,2-エチレンなどのアリーラルアルキレン基などの炭素数1～20の2価の炭化水素基、クロロメチレンなどの上記炭素数1～20の2価の炭化水素基をハロゲン化したハロゲン化炭化水素基、メチルシリレン、ジメチルシリレン、ジェチルシリレン、ジ(n-プロピル)シリレン、ジ(i-プロピル)シリレン、ジ(シクロヘキシル)シリレン、メチルフェニルシリレン、ジフェニルシリレン、ジ(p-トリル)シリレン、ジ(p-クロロフェニル)シリレンなどのアルキルシリレン、アルキルアリーラルシリレン、アリーラルシリレン基、テトラメチル-1,2-ジシリル、テトラフェニル-1,2-ジシリルなどのアルキルジシリル、アルキルアリーラルジシリル、アリーラルシリレン基などの2価のケイ素含有基、上記2価のケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した2価のゲルマニウム含有基、上記2価のケイ素含有基のケイ素をスズに置換した2価のスズ含有基置換基などであり、 $R^5$ は、前記 $R^1$ と同様のハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基である。

【0071】このうち2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基であることが好ましく、なかでも2価のケイ素含有基であることが好ましい。特に好ましいのは、アルキルシリレン、アルキルアリールシリレン、アリールシリレンである。

【0072】以下に上記一般式〔I〕で表される遷移金属化合物を具体的に例示する。rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-エチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-n-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-n-ブチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-sec-ブチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-t-ブチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-n-ペンチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-n-ヘキシルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-シクロヘキシルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-メチルシクロヘキシルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-フェニルエチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-フェニルジクロルメチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-クロルメチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-トリメチルシリルメチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-トリメチルシロキシメチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジエチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (i-プロピル) シリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (n-ブチル) シリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (シクロヘキシル) シリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-t-ブチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-t-ブチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-

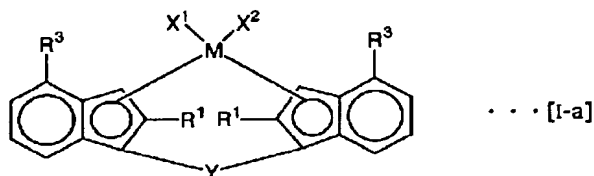
ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-エチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (p-トリル) シリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (p-クロロフェニル) シリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-i-プロピル-7-エチルインデニル)} ジルコニウムジクロリドなどが例示される。

【0073】またrac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} ジルコニウムジメチル、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} ジルコニウムメチルクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} ジルコニウム-ビス {1-(トリフルオロメタンスルホナト)}、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} ジルコニウム-ビス {1-(p-フェニルスルフィナト)}、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-フェニル-4-i-プロピル-7-メチルインデニル)} ジルコニウムジクロリドなどが例示される。

【0074】本発明では、上記のような式〔I〕で示される遷移金属化合物のうちでも、特に下記の式〔I-a〕で示されるような遷移金属化合物が好ましく用いられる。

【0075】

〔化8〕



【0076】(式中、M、X¹、X²、R¹、R³、Yは式〔I〕と同じであるが、好ましくはR¹は水素原子、メチル基またはアリール基である。)

【0077】このような式〔I-a〕で示される好ましい遷移金属化合物を以下に例示する。rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-(α-ナフチル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-(β-ナフチル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-(1-アントラセニル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-(2-アントラセニル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-

ジメチルシリレン- ビス {1- (2-メチル-4-(9-アントラセニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン- ビス {1- (2-メチル-4-(9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン- ビス {1- (2-メチル-4-(p-フルオロフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン- ビス {1- (2-メチル-4-(ペンタフルオロフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン- ビス {1- (2-メチル-4-(p-クロロフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン- ビス {1- (2-メチル-4-(m-クロロフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン- ビス {1- (2-メチル-4-(o-クロロフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン- ビス {1- (2-メチル-4-(o, p-ジクロロフェニル) フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン- ビス {1- (2-メチル-4-(p-ブromoフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン- ビス {1- (2-メチル-4-(p-トリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン- ビス {1- (2-メチル-4-(m-トリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン- ビス {1- (2-メチル-4-(o-トリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン- ビス {1- (2-メチル-4-(o, o'-ジメチルフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン- ビス {1- (2-メチル-4-(p-エチルフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン- ビス {1- (2-メチル-4-(p-i-プロピルフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン- ビス {1- (2-メチル-4-(p-ベンジルフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン- ビス {1- (2-メチル-4-(p-ビフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン- ビス {1- (2-メチル-4-(m-ビフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン- ビス {1- (2-メチル-4-(p-トリメチルシリルフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン- ビス {2-フェニル-4- フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジエチルシリレン- ビス {1- (2-メチル-4- フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ- (i-プロピル) シリレン- ビス {1- (2-メチル-4- フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ- (n-ブチル) シリレン- ビス {1- (2-メチル-4- フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジシクロヘキシルシリレン- ビス {1- (2-メチル-4- フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチ

ルフェニルシリレン- ビス {1- (2-メチル-4- フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン- ビス {1- (2-メチル-4- フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (p-トリル) シリレン- ビス {1- (2-メチル-4- フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (p-クロロフェニル) シリレン- ビス {1- (2-メチル-4- フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチレン- ビス {1- (2-メチル-4- フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン- ビス {1- (2-メチル-4- フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミレン- ビス {1- (2-メチル-4- フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルスタニレン- ビス {1- (2-メチル-4- フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン- ビス {1- (2-メチル-4- フェニルインデニル) } ジルコニウムジプロミド、などが例示される。

【0078】 rac-ジメチルシリレン- ビス {1- (2-メチル-4- フェニルインデニル) } ジルコニウムジメチル、rac-ジメチルシリレン- ビス {1- (2-メチル-4- フェニルインデニル) } ジルコニウムメチルクロリド、rac-ジメチルシリレン- ビス {1- (2-メチル-4- フェニルインデニル) } ジルコニウムクロリド、rac-ジメチルシリレン- ビス {1- (2-メチル-4- フェニルインデニル) } ジルコニウムクロリド、rac-ジメチルシリレン- ビス {1- (2-メチル-4- フェニルインデニル) } ジルコニウムモノクロリドモノ (トリフルオロメタンスルフォネート)、rac-ジメチルシリレン- ビス {1- (2-メチル-4- フェニルインデニル) } ジルコニウムジ (トリフルオロメタンスルフォネート)、rac-ジメチルシリレン- ビス {1- (2-メチル-4- フェニルインデニル) } ジルコニウムジ (p-トルエンスルフォネート)、rac-ジメチルシリレン- ビス {1- (2-メチル-4- フェニルインデニル) } ジルコニウムジ (メチルスルフォネート)、rac-ジメチルシリレン- ビス {1- (2-メチル-4- フェニルインデニル) } ジルコニウムジ (トリフルオロメタンスルフィネート)、rac-ジメチルシリレン- ビス {1- (2-メチル-4- フェニルインデニル) } ジルコニウムジ (トリフルオロアセテート)、rac-ジメチルシリレン- ビス {1- (2-メチル-4- フェニルインデニル) } ジルコニウムモノクロリド (n-ブトキシド)、rac-ジメチルシリレン- ビス {1- (2-メチル-4- フェニルインデニル) } ジルコニウムジ (n-ブトキシド)、rac-ジメチルシリレン- ビス {1- (2-メチル-4- フェニルインデニル) } ジルコニウムモノクロリド (フェノキシド) などが例示される。

【0079】 上記のうちでもR<sup>1</sup> がメチル基である化合物が特に好ましい。また上記の式[1-a]において、R<sup>1</sup> は炭素数2～6の炭化水素基であり、R<sup>3</sup>は炭素数6～16のアリール基である遷移金属化合物も好ましく用いられる。このアリール基はハロゲン原子、炭素数1～2

[illegible]

メチルシリレン- ビス {1- (2-エチル-4- (4-トリメチルシリルフениル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン- ビス {1- (2-n-プロピル-4- フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン- ビス {1- (2-n-プロピル-4- ( $\alpha$ - ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン- ビス {1- (2-n-プロピル-4- ( $\beta$ - ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン- ビス {1- (2-n-プロピル-4- (2-メチル-1- ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン- ビス {1- (2-n-プロピル-4- (5-アセナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン- ビス {1- (2-n-プロピル-4- (9-アントラセンル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン- ビス {1- (2-n-プロピル-4- (9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン- ビス {1- (2-i-プロピル-4- フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン- ビス {1- (2-i-プロピル-4- ( $\alpha$ - ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン- ビス {1- (2-i-プロピル-4- ( $\beta$ - ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン- ビス {1- (2-i-プロピル-4- (2-メチル-1- ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン- ビス {1- (2-i-プロピル-4- (5-アセナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン- ビス {1- (2-i-プロピル-4- (9-アントラセンル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン- ビス {1- (2-i-プロピル-4- (9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン- ビス {1- (2-s-ブチル-4- フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン- ビス {1- (2-s-ブチル-4- ( $\alpha$ - ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン- ビス {1- (2-s-ブチル-4- ( $\beta$ - ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン- ビス {1- (2-s-ブチル-4- (8-メチル-9- ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン- ビス {1- (2-s-ブチル-4- (5-アセナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン- ビス {1- (2-s-ブチル-4- (9-アントラセンル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン- ビス {1- (2-s-ブチル-4- (9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン- ビス {1- (2-n-ペンチル-4- フェニルインデニル) } ジルコ-

ニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-n-ベンチル-4- (α-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-n-ブチル-4- フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-n-ブチル-4- (α-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-n-ブチル-4- (β-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-n-ブチル-4- (2-メチル-1-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-n-ブチル-4- (5-アセナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-n-ブチル-4- (9-アントラセニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-n-ブチル-4- (9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-i-ブチル-4- フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-i-ブチル-4- (α-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-i-ブチル-4- (β-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-i-ブチル-4- (2-メチル-1-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-i-ブチル-4- (5-アセナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-i-ブチル-4- (9-アントラセニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-i-ブチル-4- (9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-ネオベンチル-4- フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-ネオベンチル-4- (α-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-n-ヘキシル-4- フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-n-ヘキシル-4- (α-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (α-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (9-アントラセニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (α-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (9-アントラセニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (4-ビフェリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチレン-ビス {1- (2-エチル-4- フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチレン-ビス {1- (2-エチル-4- (α-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン-ビス {1- (2-エチル-4- フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン-ビス {1- (2-エチル-4- (α-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン-ビス {1- (2-n-プロピル-4- (α-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミレン-ビス {1- (2-エチル-4- フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミレン-ビス {1- (2-エチル-4- (α-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミレン-ビス {1- (2-n-プロピル-4- フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルスタニレン-ビス {1- (2-エチル-4- フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルスタニレン-ビス {1- (2-エチル-4- (α-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルスタニレン-ビス {1- (2-n-エチル-4- (9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルスタニレン-ビス {1- (2-n-プロピル-4- フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリドなどが例示される。

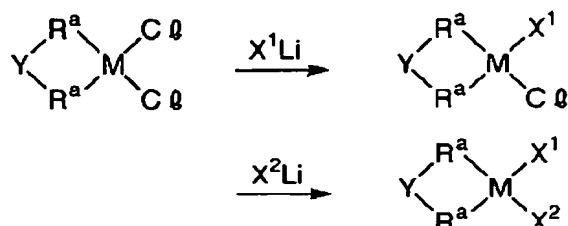
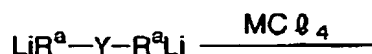
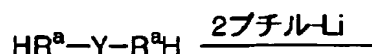
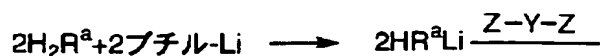
(2-エチル-4- フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (α-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (9-アントラセニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (4-ビフェリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチレン-ビス {1- (2-エチル-4- フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチレン-ビス {1- (2-エチル-4- (α-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン-ビス {1- (2-エチル-4- フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン-ビス {1- (2-エチル-4- (α-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン-ビス {1- (2-n-プロピル-4- (α-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミレン-ビス {1- (2-エチル-4- フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミレン-ビス {1- (2-エチル-4- (α-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミレン-ビス {1- (2-n-プロピル-4- フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルスタニレン-ビス {1- (2-エチル-4- フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルスタニレン-ビス {1- (2-エチル-4- (α-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルスタニレン-ビス {1- (2-n-エチル-4- (9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルスタニレン-ビス {1- (2-n-プロピル-4- フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリドなどが例示される。

【0081】本発明では、上記のような化合物において、ジルコニウムをチタニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステンに置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。

【0082】前記遷移金属化合物は、通常ラセミ体としてオレフィン重合用触媒成分として用いられるが、R型またはS型を用いることもできる。上記のような本発明に係る遷移金属化合物は、Journal of Organometallic Chem. 288(1985)、第63～67頁、ヨーロッパ特許出願公開第320,762号明細書および実施例に準じて、たとえば式[I-a]で示される化合物は下記のようにして製造することができる。

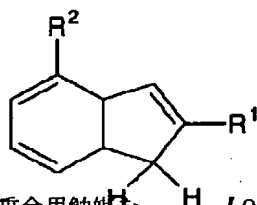
【0083】

【化9】



ただし、ZはC1、Br、I、o-トシル基を示し、

$\text{H}_2\text{R}^a$ は



を示す。

【0084】本発明において、オレフィン重合用触媒を調製する際に用いられる[B-1] 有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【0085】従来公知のアルミノキサンは、たとえば下記のような方法によって製造することができる。

(1) 吸着水を含有する化合物あるいは結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、直接、水や氷や水蒸気を作用させる方法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

【0086】なおアルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノキサンの溶液から溶媒あるいは未反応有機アルミニウム化合物を蒸留により除去した後、溶媒に再溶解あるいはアルミノキサンの貧溶媒に懸濁させてもよい。

【0087】アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物としては、具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ*n*-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ*sec*-ブチルアルミニウム、トリ*tert*-ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシドなどのジアルキルアルミニウムアリーロキシドなどが挙げられる。

【0088】これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。またアルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として、一般式  $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_x\text{Al}_y(\text{C}_5\text{H}_{10})_z$  (式中、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ は正の数であり、 $z \geq 2x$ であ

る。)で表されるイソプレニルアルミニウムを用いることもできる。上記のような有機アルミニウム化合物は、2種以上組合せて用いることもできる。

【0089】アルミノキサンの溶液または懸濁液に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分あるいは上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物、とりわけ、塩素化物、臭素化物などが挙げられる。その他、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素が好ましい。

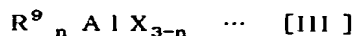
【0090】本発明において、オレフィン重合用触媒を形成する際に用いられる遷移金属化合物[A]と反応してイオン対を形成する化合物[B-2]としては、特開平1-501950号公報、特開平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、US-547718号公報などに記載されたルイス酸、イオン性化合物およびカルボラン化合物を挙げることができる。

【0091】具体的に、ルイス酸としては、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(p-トリル)ボロン、トリス(o-トリル)ボロン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボロン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン、 $MgCl_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2-Al_2O_3$ などが挙げられる。

【0092】イオン性化合物としては、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリn-ブチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、フェロセニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどが挙げられる。

【0093】カルボラン化合物としては、ドデカボラン、1-カルバウンデカボラン、ビスn-ブチルアンモニウム(1-カルベドデカ)ボレート、トリn-ブチルアンモニウム(7,8-ジカルバウンデカ)ボレート、トリn-ブチルアンモニウム(トリデカハイドライド-7-カルバウンデカ)ボレートなどが挙げられる。上記のような化合物[B-2]は、2種以上組合わせて用いることもできる。

【0094】本発明において、オレフィン重合用触媒を形成する際には、必要に応じて[C]有機アルミニウム化合物を用いることができる。この[C]有機アルミニウム化合物は、たとえば下記一般式[III]で示される。

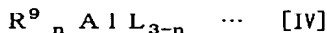


(式中、 $R^9$ は炭素数1~12の炭化水素基であり、Xはハロゲン原子または水素原子であり、nは1~3である。)

【0095】上記一般式[III]において、 $R^9$ は炭素数1~12の炭化水素基、たとえばアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であるが、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基などである。

【0096】このような有機アルミニウム化合物としては、具体的には以下のような化合物が挙げられる。トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ(2-エチルヘキシル)アルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、イソプレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムプロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド、メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソプロピルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキプロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジプロミドなどのアルキルアルミニウムジハライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライドなどが例示される。

【0097】また有機アルミニウム化合物[C]としては、下記一般式[IV]で示される化合物を用いることもできる。



(式中、 $R^9$ は上記と同じであり、Lは $-OR^{10}$ 基、 $-OSiR^{11}_3$ 基、 $-OAl$ 、 $R^{12}_2$ 基、 $-NR^{13}_2$ 基、 $-SiR^{14}_3$ 基または $-N(R^{15})AlR^{16}_2$ 基であり、nは1~2であり、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ および $R^{16}$ はメチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基などであり、 $R^{13}$ は水素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基、フェニル基、トリメチルシリレン基などであり、 $R^{14}$ および $R^{15}$ はメチル基、エチル基などである。)このような有機アルミニウム化合物のなかでは、 $R^7_n Al(OAlR^{10}_2)_{3-n}$ で表される化合物、たとえば $Et_2AlOAlEt_2$ 、 $(iso-Bu)_2AlOAl(iso-Bu)_2$ などが好ましい。

【0098】上記一般式 [III] および [IV] で示される有機アルミニウム化合物の中では、一般式  $R^7_3Al$  で表される化合物が好ましく、特に R がイソアルキル基である化合物が好ましい。

【0099】本発明で用いられるオレフィン重合用触媒は、上記のような遷移金属化合物 [A]、成分 [B] および必要に応じて有機アルミニウム化合物 [C] を、炭化水素溶媒中またはオレフィン中で混合することにより調製することができる。

【0100】この炭化水素溶媒としては、たとえばプロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素あるいはこれらの混合物などを用いることができる。

【0101】本発明で用いられるオレフィン重合用触媒は、上記のような各成分を任意の順序で接触させて調製することができるが、成分 [B] と遷移金属化合物

[A] とを接触させるか、有機アルミニウムオキシ化合物 [B-1] と有機アルミニウム化合物 [C] とを混合し、次いで遷移金属化合物 [A] を接触させるか、遷移金属化合物 [A] と成分 [B] とを混合し、次いで有機アルミニウム化合物 [C] を接触させるか、あるいは、遷移金属化合物 [A] と有機アルミニウム化合物 [C] とを混合し、次いで成分 [B] を接触させることが好ましい。

【0102】上記のようにオレフィン重合用触媒を調製するに際して、遷移金属化合物 [A] は、約  $10^{-8} \sim 10^{-1}$  モル/リットル（重合容積）、好ましくは  $10^{-7} \sim 5 \times 10^{-2}$  モル/リットルの量で用いられる。

【0103】有機アルミニウムオキシ化合物 [B-1] は、遷移金属に対するアルミニウムの原子比 ( $Al$  / 遷移金属) で、通常  $10 \sim 10000$ 、好ましくは  $20 \sim 5000$  の量で用いられる。

【0104】イオン対を形成する化合物 [B-2] は、遷移金属化合物 [A] に対するモル比 ( $[A] / [B-2]$ ) で、通常  $0.01 \sim 10$ 、好ましくは  $0.1 \sim 5$  の量で用いられる。

【0105】有機アルミニウム化合物 [C] は、該 [C] 中のアルミニウム原子 ( $Al_C$ ) と有機アルミニウムオキシ化合物 [B-1] 中のアルミニウム原子 ( $Al_{B-1}$ ) との原子比 ( $Al_C / Al_{B-1}$ ) が、通常  $0.02 \sim 20$ 、好ましくは  $0.2 \sim 10$  となる量で必要に応じて用いることができる。

【0106】上記各成分は、重合器中で接触させてもよいし、予め接触混合してから重合器に添加してもよい。予め接触させる場合には、各成分は、通常  $-50 \sim 150^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $-20 \sim 120^\circ\text{C}$  の温度で、 $1 \sim 10$

00分間、好ましくは  $5 \sim 600$  分間接触させることが好ましい。また接触時には、接触温度を変化させてもよい。

【0107】本発明で用いられるオレフィン重合用触媒は、上記のうち少なくとも一種の触媒成分が顆粒状ないしは微粒子状無機担体あるいは有機担体に担持された固体状オレフィン重合用触媒であってもよい。

【0108】無機担体としては多孔質酸化物が好ましく、たとえば  $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$  などを用いることができる。有機担体としては、エチレン、プロピレン、1-ブテンなどの  $\alpha$ -オレフィン、もしくはスチレンを主成分とする重合体または共重合体を用いることができる。

【0109】また本発明で用いられるオレフィン重合触媒は、プロピレン、エチレン、1-ブテンなどのオレフィン類が予備（共）重合されていてもよい。なお本発明で用いられるオレフィン重合用触媒は、上記のような各成分以外にもオレフィン重合に有用な他の成分、例えば、触媒成分としての水なども含むことができる。

【0110】本発明で用いられるプロピレン系エラストマー (I) は、上記のオレフィン重合用触媒の存在下にプロピレンと1-ブテンとを、最終的に前記の組成比になるように共重合させることによって製造することができる。

【0111】重合は懸濁重合、溶液重合などの液相重合法あるいは気相重合法いずれにおいても実施することができる。液相重合法では、上述した触媒調製の際に示した炭化水素溶媒と同じものを用いることができ、プロピレンを溶媒として用いることもできる。

【0112】懸濁重合法を実施する場合は、通常  $-50 \sim 100^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $0 \sim 90^\circ\text{C}$  の温度で行なわれるが、溶液重合法を実施する場合は、通常  $0 \sim 250^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $20 \sim 200^\circ\text{C}$  の温度で行なわれる。また気相重合法を実施する場合は、通常  $0 \sim 120^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $20 \sim 100^\circ\text{C}$  の温度で行なわれる。

【0113】重合は、通常、常圧  $\sim 100\text{kg/cm}^2$ 、好ましくは常圧  $\sim 50\text{kg/cm}^2$  の圧力下で行なうことができる。上記の重合は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても実施することができる。

【0114】さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。得られるプロピレン系エラストマーの分子量は、重合系に水素を存在させるか、あるいは重合温度、重合圧力を変化させることによって調節することができる。

【0115】本発明において、変性プロピレン系エラストマーを得るために、プロピレン系エラストマーに極性モノマーをグラフト共重合する。極性モノマーとしては、水酸基含有エチレン性不飽和化合物、アミノ基含有エチレン性不飽和化合物、エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物、不飽和カルボン酸とその無水物およびその誘導体、ビニルエステル化合物、塩化ビニル等を挙げる



ことができるが、不飽和カルボン酸およびその無水物が好ましい。

【0116】水酸基含有エチレン性不飽和化合物としては、たとえば、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、グリセリンモノ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールモノ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンモノ（メタ）アクリレート、テトラメチロールエタンモノ（メタ）アクリレート、ブタンジオールモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、2-（6-ヒドロヘキサノイルオキシ）エチルアクリレート等の水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルおよび10-ウンデセン-1-オール、1-オクテン-3-オール、2-メタノールノルボルネン、ヒドロキシシステレン、N-メチロールアクリルアミド、2-（メタ）アクロイルオキシエチルアシッドフォスフェート、グリセリンモノアリルエーテル、アリルアルコール、アリロキシエタノール、2-ブテン1, 4-ジオール、グリセリンモノアルコール等を挙げることができる。

【0117】アミノ基含有エチレン性不飽和化合物としては、下式で表されるようなアミノ基または置換アミノ基を少なくとも1種類有するビニル系単量体を挙げることができる。



（式中、 $R_1$  は水素原子、メチル基またはエチル基であり、 $R_2$  は、水素原子、炭素数1~12、好ましくは炭素数1~8のアルキル基、炭素数8~12、好ましくは6~9のシクロアルキル基である。なお、上記のアルキル基、シクロアルキル基は、さらに置換基を有しても良い。）

【0118】このようなアミノ基含有エチレン性不飽和化合物としては、例えば、（メタ）アクリル酸アミノメチル、（メタ）アクリル酸プロピルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸アミノプロピル、メタクリル酸フェニルアミノメチル、メタクリル酸シクロヘキシルアミノエチル等のアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル系誘導体類、N-ビニルジエチルアミン、N-アセチルビニルアミン等のビニルアミン系誘導体類、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド等のアクリルアミド系誘導体、p-アミノヘキシルコハク酸イミド、2-アミノエチルコハク酸イミド等のイミド類を挙げることができる。

【0119】エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物としては、1分子中に重合可能な不飽和結合基及びエポキ

シ基を少なくとも1個以上有するモノマーが用いられる。このようなエポキシ基含有エチレン性不飽和化合物としては、たとえば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等の不飽和カルボン酸のグリシジルエステル、あるいはマレイン酸、フマル酸、クロトン酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、エンド-シス-ビスシクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸（ナジック酸<sup>TM</sup>）、エンド-シス-ビスシクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2-メチル-2, 3-ジカルボン酸（メチルナジック酸<sup>TM</sup>）等の不飽和ジカルボン酸のモノグリシジルエステル（モノグリシジルエステルの場合のアルキル基の炭素数1~12）、p-スチレンカルボン酸のアルキルグリシジルエステル、アリルグリシジルエーテル、2-メチルアリルグリシジルエーテル、スチレン-p-グリシジルエーテル、3, 4-エポキシ-1-ブテン、3, 4-エポキシ-3-メチル-1-ブテン、3, 4-エポキシ-1-ペンテン、3, 4-エポキシ-3-メチル-1-ペンテン、5, 6-エポキシ-1-ヘキセン、ビニルシクロヘキセンモノオキシド等を挙げることができる。

【0120】不飽和カルボン酸類としては、たとえば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ノルボルネンジカルボン酸、ビスシクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸等の不飽和カルボン酸またはこれらの誘導体（例えば酸無水物、酸ハライド、アミド、イミド、エステル等）を挙げることができる。

【0121】この誘導体としては、例えば、塩化マレニル、マレニルイミド、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ビスシクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸無水物、マレイン酸ジメチル、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジメチル、シトラコン酸ジエチル、テトラヒドロフタル酸ジメチル、ビスシクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸ジメチル、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、メタクリル酸アミノエチルおよびメタクリル酸アミノプロピル等を挙げることができる。

【0122】ビニルエステル化合物としては、たとえば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、n-酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カプロン酸ビニル、パーサティック酸ビニル、ラウリル酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、サリチル酸ビニル、シクロヘキサンカルボン酸ビニル等を挙げることができる。

【0123】これらの極性モノマーは単独あるいは複数で使用することができる。また、上記極性モノマーはプ

ロピレン系エラストマーに対し、0.1～15重量%、好ましくは0.5～10重量%グラフト共重合されるのが好ましい。

【0124】前記プロピレン系エラストマーに、上記極性モノマーから選ばれる少なくとも1種の極性モノマーをグラフト共重合させる方法として、種々の方法を挙げることができる。たとえば、プロピレン系エラストマーを有機溶媒に溶解し、上記極性モノマーおよびラジカル重合開始剤を添加して加熱、攪拌してグラフト共重合反応させる方法、プロピレン系エラストマーを加熱溶解して、得られる溶融物に極性モノマーおよびラジカル重合開始剤を添加し、攪拌してグラフト共重合させる方法、プロピレン系エラストマー、極性モノマーおよびラジカル重合開始剤を予め混合し、得られる混合物を押出機に供給して加熱混練しながらグラフト共重合反応させる方法、プロピレン系エラストマーに、上記極性モノマーおよびラジカル重合開始剤を有機溶媒に溶解してなる溶液を含浸させた後、エチレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体が溶解しない最高の温度まで加熱し、グラフト共重合反応させる方法などを挙げることができる。

【0125】反応温度は、50℃以上、特に80～200℃の範囲が好適であり、反応時間は1～10時間程度である。

【0126】反応方式は、回分式、連続式のいずれでも良いが、グラフト共重合を均一に行うためには回分式が好ましい。

【0127】使用するラジカル重合開始剤は、前記プロピレン系エラストマーと前記極性モノマーとの反応を促進するものであれば何でも良いが、特に有機ペルオキシド、有機ペルエステルが好ましい。

【0128】具体的には、ベンゾイルペルオキシド、ジクロロベンゾイルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ペルオキシベンゾエート)ヘキシン-3,1,4-ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、ラウロイルペルオキシド、tert-ブチルペルアセテート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3,2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシド)ヘキサン、tert-ブチルベンゾエート、tert-ブチルペルフェニルアセテート、tert-ブチルペルイソブチレート、tert-ブチルペル-sec-オクトエート、tert-ブチルペルピバレート、クミルペルピバレートおよびtert-ブチルペルジエチルアセテートがあり、その他アゾ化合物、たとえば、アゾビス-イソブチルニトリル、ジメチルアゾイソブチルニトリルがある。

【0129】これらのうちでは、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3,2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペル

オキシ)ヘキサン、1,4-ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン等のジアルキルペルオキシドが好ましい。

【0130】ラジカル重合開始剤は、プロピレン系エラストマー100重量部に対して、0.001～10重量部程度の量で使用されることが好ましい。グラフト反応は前記の通り、有機溶剤中、または無溶媒で行うことができるが、本発明においては変性プロピレン系エラストマーを有機溶剤に溶解した組成物を接着剤等として使用するの、有機溶剤中で反応した場合はそのまま、またはさらに同種または他種の有機溶剤を加えて接着剤等を調製する。有機溶剤を用いずにグラフト反応を行った場合には、あらためて有機溶剤を添加してグラフト生成物を溶解し、接着剤等とする。

【0131】このように反応時、または反応後に加えて、接着剤等を調製するための有機溶媒としては、特に限定されないが、たとえば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、シクロヘキセン、メチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、プロパンジオール、フェノール等のアルコール、アセトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、ペンタノン、ヘキサノン、イソホロン、アセトフェノン等のケトン系溶媒、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ等のセルソルブ類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、ギ酸ブチル等のエステル類、トリクロロエチレン、ジクロロエチレン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素等を挙げることができる。この中では、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、ケトン類が好ましい。これらは1種単独でも2種以上組み合わせても良い。

【0132】プロピレン系エラストマーを有するコーティング剤の濃度は、変性プロピレン系エラストマーおよび溶媒の種類によっても異なるが、固形分濃度で3～50%、B型粘度計による溶液粘度で5～4000cps程度とするのが、接着工程における作業性の点で好ましい。

【0133】本発明の樹脂分散物中には、発明の目的を損なわない範囲において、それ自体公知の顔料、充填剤、安定剤その他の配合剤を任意に配合することができる。

【0134】本発明のコーティング剤を製造するには、前記の変性プロピレン系エラストマーを、上記溶媒に混合すればよいが、該変性プロピレン系エラストマーが溶媒に溶解しない場合には、微細な粒子に分散することが好ましい。すなわち、該変性プロピレン系エラストマーを溶媒に加えた後、加熱し完全に溶解させ、ついで該溶液を冷却し、変性プロピレン系エラストマーを微粒化し

て析出させる。予め60～100℃で析出するように溶媒組成を設定し、この間の平均冷却速度を1～20℃/時間、好ましくは2～10℃/時間に調節することが必要である。あるいは親溶媒にのみ溶解し、親溶媒に対する析出が終了した後に貧溶媒を加えて、さらに析出を行っても良い。

【0135】本発明のコーティング剤は、融点が低く、分子量分布が狭く、ランダム性が大きいプロピレン系エラストマーに、極性モノマーをグラフトした変性プロピレン系エラストマーをベースにしているので、金属同士、ポリオレフィン同士、あるいは金属とポリオレフィンとの接着剤やヒートシール剤として、塗膜のべたつきがなく、優れた接着性能および密着性能を示す。このため、特にPTP包装用接着剤、ラミネート用接着剤、塗料用原料またはプライマー原料としても有効に使用できる。

#### 【0136】

【実施例】次に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0137】以下の実施例において、プロピレン系エラストマーの物性は下記のように測定した。

(1) 1-ブテン含量

$^{13}\text{C}$ -NMRを利用して求めた。

(2) 極限粘度 $[\eta]$

135℃、デカリン中で測定した。

#### 【0138】(3) 分子量分布 ( $M_w/M_n$ )

ミリポア(株)製GPC-150Cを用い、以下のようにして測定した。分離カラムは、TSK GNH HTであり、カラムサイズは直径27mm、長さ600mmである。カラム温度を140℃とし、移動相には $\alpha$ -ジクロロベンゼン(和光純薬工業(株)製)および酸化防止剤としてBHT(武田薬品工業(株)製)0.025重量%を用い、1.0ml/分で移動させた。試料濃度は0.1重量%とし、試料注入量は500 $\mu$ lとし、検出器として示差屈折計を用いた。標準ポリスチレンは、分子量が $M_w < 1000$ および $M_w > 4 \times 10^6$ については東ソー(株)製を用い、 $1000 < M_w < 4 \times 10^6$ についてはプレッシャーケミカル(株)製を用いた。

#### 【0139】(4) 組成分布B値

10mm $\phi$ の試験管中で、約200mgの試料を1mlのヘキサクロブタジエンに均一に溶解させて得た試料の $^{13}\text{C}$ -NMRのスペクトルを、測定温度120℃、測定周波数25.05MHz、スペクトル幅1500Hz、フィルター幅1500Hz、パルス繰り返し時間4.2sec、積算回数2000～5000回の測定条件の下で測定し、このスペクトルから $P_1$ 、 $P_2$ 、 $P_{12}$ を求めることにより算出した。

#### 【0140】(5) 融点 ( $T_m$ )

試料約5mgをアルミパンに詰め、10℃/分で200℃まで昇温し、200℃で5分間保持した後、20℃/

分で室温まで降温し、次いで10℃/分で昇温する際の吸熱曲線より求めた。測定は、パーキンエルマー(株)製DSC-7型装置を用いた。

#### 【0141】(6) 結晶化度

成形後少なくとも24時間経過した厚さ1.0mmのプレスシートのX線回折測定により求めた。

#### 【0142】(7) 2,1-挿入に基づく異種結合の割合

Polymer, 30, 1350(1989)を参考にして、前記した方法により $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルを利用して求めた。

【0143】以下の実施例において、グラフト重合に用いられるプロピレン系エラストマーを製造する際に用いる遷移金属化合物類の合成例を示す。

#### 【0144】(合成例)

rac-ジメチルシリル-ビス{1-(2-エチル-4-フェニルインデニル)}ジルコニウムジクロライドの合成

① 3-(2-ビフェニル)-2-エチルプロピオン酸の合成

500ml-4口丸底フラスコ(攪拌器、ジムロートコンデンサー、滴下ロート、温度計付)にカリウム-*t*-ブトキシド13.46g(120ミリモル)、トルエン100ml、*N*-メチルピロリドン20mlを加え、窒素雰囲気中で60℃に加温しながら、エチルマロン酸ジエチル20.7g(110ミリモル)をトルエン50mlに溶解した溶液を滴下した。滴下終了後、同温で1時間反応させた。次に同温で2-フェニルベンジルブロミド20.27g(100ミリモル)を30mlのトルエンに溶解した溶液を滴下した。滴下終了後昇温し、2時間還流した。反応混合物を水200mlに注ぎ、2N-HClを加えてpH=1とした。有機相を分離し、水相をトルエン100mlでさらに3回抽出した。合わせた有機相を飽和食塩水で中性まで洗浄し、無水 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ で乾燥した。溶媒を減圧下で濃縮し、黄橙色液体の濃縮物36.7gを得た。

【0145】1リットル-4口丸底フラスコ(攪拌器、ジムロートコンデンサー、滴下ロート、温度計付)に、水酸化カリウム67.3g(1.02モル)とメタノール水溶液160ml(メタノール/水=4/1(=v/v))を加えた。室温下、窒素雰囲気中で上記濃縮物をメタノール水溶液50ml(メタノール/水=4/1(=v/v))に溶解させた溶液を滴下した。滴下後、昇温し、4時間還流させた。その後、室温まで冷却し、析出した固体を濾過した。濾物を水に溶解させ、硫酸を加え、酸性(pH=1)とし、塩化メチレン100mlで5回抽出した。合わせた有機相を無水 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ で乾燥した。溶媒を減圧下で濃縮して、白色固体の生成物24.2gを得た。

【0146】次に、300ml-3口丸底フラスコ(スターラーチップ、ジムロートコンデンサー、温度計付)に上記白色固体24.2g、酢酸56ml、水37mlおよび濃硫酸13.1mlを加え、窒素雰囲気中で6時間

還流させた。反応終了後、酢酸を減圧下で留去し、水50mlを加え、塩化メチレン50mlで3回抽出した。合わせた有機相を飽和食塩水50mlで洗浄後、無水Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で乾燥した。溶媒を減圧で留去し、残渣をシリカゲルクロマトグラフィー（ヘキサン/酢酸エチル＝

FD-MS : 254 (M<sup>+</sup>)  
MP : 91.2~94.0℃

NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90Hz) :

δ=0.71 (t, J=7.2Hz, 3H, CH<sub>3</sub>) ;  
1.16~1.58 (m, 2H) ;  
2.32 (bquin, J=7.0Hz, 1H, >CH-) ;  
2.61~2.99 (m, 2H) ;

【0148】② 3-(2-ピフェニル)-2-エチルプロピオニルクロリドの合成

100ml-3口丸底フラスコ（スターラーチップ、ジムロートコンデンサー、温度計、NaOHトラップ付）に、上記で得られた3-(2-ピフェニル)-2-エチルプロピオン酸13.3g（52.4ミリモル）と塩化チオニル25.9ml（355ミリモル）を加え、窒素雰囲気下で2.5時間加熱還流させた。反応終了後、未反応の塩化チオニルを減圧で蒸留して黄橙色液体の粗生成物15.2gを得た。この酸クロリドはこれ以上精製せず次の反応に用いた。得られた生成物の物性を下記に示す。

IR (Neat) : 1786 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>C=O</sub>)

【0149】③ 2-エチル-4-フェニル-1-インダノンの合成

200ml-3口丸底フラスコ（スターラーチップ、ジムロートコンデンサー、滴下ロート、温度計、NaOH

NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90Hz) :

δ=0.98 (t, J=7.2Hz, 3H, CH<sub>3</sub>) ;  
1.60~2.20 (m, 2H) ;  
2.42~2.82 (m, 1H, >CH-) ;  
2.80 (dd, J=3.8Hz, 16.5Hz, 1H) ;  
3.36 (dd, J=7.6Hz, 16.5Hz, 1H) ;  
7.09~7.91 (m, 8H)

IR (Neat) : 1705 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>C=O</sub>)

【0151】④ 2-エチル-1-ヒドロキシ-4-フェニルインダノンの合成

200ml-3口丸底フラスコ（スターラーチップ、ジムロートコンデンサー、滴下ロート、温度計付）に水素化ホウ素ナトリウム0.85g（22.6ミリモル）と28mlのエタノールを加え、窒素雰囲気下室温で、上記で得られた2-エチル-4-フェニル-1-インダノン10.6g（45.1ミリモル）を20mlのエタノールに溶解させた溶液を滴下した。滴下終了後、50℃に昇温し、さらに3.5時間反応させた。反応後冷却し、未

NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90Hz) :

δ=1.02 (t, J=7.1Hz, 3H, CH<sub>3</sub>) ;  
1.31~3.28 (m, 5H) ;  
4.86, 5.03 (それぞれd, それぞれJ=6.4Hz、

2/1→1/1容量部で展開)で分離精製して白色固体13.7gを得た（収率：54%）。得られた生成物の物性を下記に示す。

【0147】

トラップ付)に無水塩化アルミニウム8.04g（60.3ミリモル）と二硫化炭素50mlを加え、氷冷下、窒素雰囲気下上記で得られた3-(2-ピフェニル)-2-エチルプロピオニルクロリド15.2g（52.4ミリモル）を二硫化炭素21mlに溶解した溶液を滴下した。滴下終了後、内温を室温に上げ、1時間反応させた。反応溶液を氷水200mlに注いで分解し、エーテル100mlで2回抽出した。合わせた有機相を飽和NaHCO<sub>3</sub>水100ml、次に飽和食塩水100mlで洗浄し、無水Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で乾燥した。溶媒を減圧で留去し、残渣をシリカゲルクロマトグラフィー（ヘキサン/酢酸エチル＝10/1容量部で展開）で分離精製して目的物を黄色固体として10.8g得た（収率：88%）。得られた生成物の物性を下記に示す。

【0150】

反応の水素化ホウ素ナトリウムをアセトンで滴下して分解した。次に反応混合物を減圧下、濃縮し、水50mlとエーテル50mlを加え抽出した。有機相を分離後、水相をエーテル50mlで2回抽出した。合わせた有機相を飽和食塩水100mlで洗浄し、無水Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で乾燥した。溶媒を減圧下で留去して粘調な淡黄色液体の目的物（2種類の異性体混合物）を10.67g得た（収率：99%）。得られた生成物の物性を下記に示す。

【0152】

$J = 5.1 \text{ Hz}$ 、合わせて  $1 \text{ H}$ 、 $>\text{CH}-\text{O}-$ ) ;

7.  $1.0 \sim 7.66$  (m, 8H)

IR (Neat) :  $3340 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{OH}}$ )

【0153】⑤ 2-エチル-4-フェニルインデンの合成  
300 ml - 4口丸底フラスコ (スターラーチップ、滴下ロート、温度計付) に、上記で得られた2-エチル-1-ヒドロキシ-4-フェニルインデン 9.78 g (41.3 ミリモル)、トリエチルアミン 17.2 ml (123.8 ミリモル)、4-ジメチルアミノピリジン 0.25 g (2.1 ミリモル) および塩化メチレン 98 ml を加えた。氷冷下、窒素雰囲気中でメタンスルホンクロリド 6.4 ml (82.5 ミリモル) を塩化メチレン 6.5 ml に溶解した溶液をゆっくり滴下した。滴下終了後、

同温度でさらに 3.5 時間反応させた。反応混合物を氷水 250 ml に注いだ後、有機相を分離し、水相を塩化メチレン 50 ml でさらに 2 回抽出した。合わせた有機相を飽和  $\text{NaHCO}_3$  水、次に飽和食塩水で洗浄した後、無水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  で乾燥した。溶媒を減圧で留去し、残渣をシリカゲルクロマトグラフィー (ヘキサンで展開) で分離精製して目的物 (2 種類の異性体混合物) を淡黄色液体として 6.56 g 得た (収率: 73%)。得られた生成物の物性を下記に示す。

【0154】

NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 90 MHz) :

$\delta = 1.20$  (t,  $J = 7.6 \text{ Hz}$ , 3H,  $\text{CH}_3$ ) ;

2.49 (q,  $J = 7.6 \text{ Hz}$ , 2H) ;

3.41 (s, 2H) ;

6.61, 6.72 (それぞれ bs, 合わせて 1H) ;

7.09 ~ 8.01 (m, 8H)

【0155】⑥ ジメチルシリル-ビス (2-エチル-4-フェニルインデン) の合成  
200 ml - 3口丸底フラスコ (スターラーチップ、ジムロートコンデンサー、滴下ロート、温度計付) に2-エチル-4-フェニルインデン 5.0 g (22.8 ミリモル)、チオシアン酸銅 80 mg (0.63 ミリモル) および無水エーテル 50 ml を加えた、窒素雰囲気中で氷冷下 1.6 M 濃度の *n*-ブチルリチウムのヘキサン溶液 15.7 ml (25.1 ミリモル) をゆっくり滴下した。滴下終了後、室温に昇温し、さらに 1 時間反応させた。次に、ジメチルジクロロシラン 1.52 ml (12.6 ミリモル) を無水エーテル 4.5 ml に溶解した溶液を

ゆっくり滴下した。滴下終了後、室温でさらに 12 時間反応させた。反応混合物をセライトで濾過後、濾液を飽和塩化アンモニウム水 50 ml に注いだ。有機相を分離後、水相をエーテル 50 ml で抽出した。合わせた有機相を飽和食塩水で洗浄し、無水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  で乾燥した。溶媒を減圧下で留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン→ヘキサン/塩化メチレン = 20/1 容量部で展開) で分離して淡黄色固体の目的物 (2 種類の異性体混合物) を 4.5 g 得た (収率 80%)。得られた生成物の物性を下記に示す。

【0156】

NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 90 Hz) :

$\delta = -0.23$ ,  $-0.17$  (それぞれ s, 合わせて 6H,

$\text{Si}-\text{CH}_3$ ) ; 1.12, 1.19 (それぞれ t, それぞれ

$J = 7.4 \text{ Hz}$ 、合わせて 6H,  $\text{CH}_3$ ) ;

2.44, (bq,  $J = 7.4 \text{ Hz}$ , 4H) ;

3.81 (s, 2H,  $>\text{CH}-\text{Si}-$ ) ;

6.75 (bs, 2H, 3-H-Ind) ;

6.88 ~ 7.74 (m, 16H)

【0157】⑦ rac-ジメチルシリル-ビス {1-(2-エチル-4-フェニルインデン)} ジルコニウムジクロライドの合成

50 ml - 3口丸底フラスコ (スターラーチップ、玉入コンデンサー、滴下ロート、温度計付) にアルゴン雰囲気、上記で得られたジメチルシリル-ビス (2-エチル-4-フェニルインデン) 0.84 g (1.69 ミリモル) と無水エーテル 17 ml を加え、室温で 1.58 M 濃度の *n*-ブチルリチウムのヘキサン溶液 2.25 ml (3.56 ミリモル) をゆっくり滴下した。滴下後、さらに 13.5 時間反応させた。得られた反応液をドライ

アイス~アセトン浴で  $-70^\circ\text{C}$  に冷却し、 $\text{ZrCl}_4$  0.395 g (1.69 ミリモル) の粉末を徐々に添加した。添加終了後、攪拌を継続しながら、終夜放置した。次に室温で溶媒を減圧下に留去した。塩化メチレン 30 ml を加えた後、不溶物を濾過し、濾液を室温で濃縮晶析した。析出した固体を濾過した後、無水エーテル 3 ml で 2 回洗浄し、減圧下で乾燥させて目的物を橙黄色固体として 0.17 g 得た (収率: 15%)。得られた生成物の物性を下記に示す。

【0158】

NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90MHz) :

- $\delta = 1.09$  (t,  $J = 7.3$  Hz, 6H, CH<sub>3</sub>) ;  
 1.34 (s, 6H, Si-CH<sub>3</sub>) ;  
 2.46 (quin,  $J = 7.3$  Hz, 2H) ;  
 2.73 (quin,  $J = 7.3$  Hz, 2H) ;  
 6.96 (s, 2H, 3-H-Ind) ;  
 6.99~7.88 (m, 16H)

【0159】(製造例1) 充分に窒素置換した2リットルのオートクレープに、ヘキサンを900ml、1-ブテンを90g仕込み、トリイソブチルアルミニウムを1ミリモル加え、70℃に昇温した後、プロピレンを供給して全圧7kg/cm<sup>2</sup>Gにし、メチルアルミノキサン0.30ミリモル、上記製造例と同様の方法で製造されたrac-ジメチルシリレンービス {1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロライドをZr原子に換算して0.001ミリモル加え、プロピレンを連続的に供給して全圧を7kg/cm<sup>2</sup>Gに保ちながら30分間重合を行った。重合後、脱気して大量のメタノール中でポリマーを回収し、110℃で12時間減圧乾燥した。

【0160】得られたポリマー(プロピレン系エラストマー)は39.7gであり、重合活性は79kg・ポリマー/ミリモルZr・hrであった。このポリマーの1-ブテン含量Mは26.4モル%であった。極限粘度 $[\eta]$ は1.60dl/g、融点T<sub>m</sub>は88.4℃であった。2,1-挿入に基づく異種結合の割合は約0.02%であった。得られたポリマーについて測定した物性を表2に示す。T<sub>m</sub>とMの関係式による値は下限が61.66で、上限が94.28であり、結晶化度CとMの関係式の右辺は35.4であった。

【0161】

(表2)

表 2

	製造例 1	比較製造例 1
1-ブテン含有量M (モル%)	26.4	25.3
極限粘度 $[\eta]$ (dl/g)	1.80	1.89
分子量分布 (M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> )	2.0	3.5
ランダム性B値	1.0	0.94
融点T <sub>m</sub> (℃)	88.4	110.0
結晶化温度C (℃)	40	48

【0162】次に、得られたプロピレン系エラストマー110g、トルエン350mlを攪拌機付きの1リットルのオートクレープに入れ、充分な窒素置換をした後、攪拌しながら130℃/分間で昇温し、完全に溶解させた。ついで、前記温度を保ったまま、無水マレイン酸8.8g(トルエン50mlに溶解)とジクミルパーオキサイド2.4g(トルエン40mlに溶解)をそれぞれ4時間かけて滴下した。滴下終了後、130℃のまま

3時間攪拌し、後反応を行い変性プロピレン系エラストマーを得た。反応終了後、溶液を室温まで冷却し、溶液にアセトンを加えて変性プロピレン系エラストマーを析出した。析出した変性プロピレン系エラストマーを繰り返しアセトンで洗浄した後、乾燥し、試料を得た。この変性プロピレン系エラストマーの物性を表3に記した。

【0163】

(表3)

表 3

	製造例 1	比較製造例 1
グラフト量 (重量%)	1.7	1.8
$[\eta]$ (dl/g)	0.81	1.03
分子量分布 ( $M_w/M_n$ )	1.9	3.3
融点 (°C)	86.0	97.5
結晶化温度 (°C)	35	43

変性プロピレン系エラストマーのB値は、それぞれ変性前のプロピレン系エラストマーと同値

【0164】(比較製造例1) 十分に窒素置換した2リットルのオートクレーブに、ヘキサンを830ml、1-ブテンを100g仕込み、トリイソブチルアルミニウムを1ミリモル加え、70°Cに昇温した後、プロピレンを供給して全圧7kg/cm<sup>2</sup>Gにし、トリエチルアルミニウム1ミリモル、および塩化マグネシウムに担持されたチタン触媒をTi原子に換算して0.005ミリモル加え、プロピレンを連続的に供給して全圧を7kg/cm<sup>2</sup>Gに保ちながら30分間重合を行った。重合後、脱気して大量のメタノール中でポリマーを回収し、110°Cで12時間減圧乾燥した。

【0165】得られたポリマーは33.7gであり、重合活性は14kg・ポリマー/ミリモルZr・hrであった。このポリマーの1-ブテン含量は25.3モル%であった。極限粘度 $[\eta]$ は、1.89dl/g、融点は110.0°Cであった。2,1-挿入に基づく異種結合の割合は、検出限界以下であった。得られたポリマーについて測定した物性を表2に示す。T<sub>m</sub>とMの関係式による値は下限が64.22で、上限が96.81であり、結晶化度CとMの関係式の右辺は37.05であった。

【0166】次に、製造例1において、プロピレン系エラストマーを、上記のような比較製造例1において合成

したプロピレン系エラストマーに変更する以外は、製造例1と同様の方法で変性を行い、変性プロピレン系エラストマーを得た。この変性プロピレン系エラストマーの物性を表3に記した。

【0167】(実施例1) 製造例1で得た変性プロピレン系エラストマーをトルエンに溶解し、固形分濃度10%の溶液を得た。該溶液をバーコーターを使用して、アルミ箔に塗布、風乾した後、200°Cにセットしたエア・オープン中で20秒間加熱し、均一透明な塗工箔を得た。この塗工箔とポリプロピレンシート(東セロ

(株): #500T-T)をJIS Z1707に準拠した方法により110~140°Cで1秒間、1kg/cm<sup>2</sup>の圧力をかけてヒートシールして試料とした。この試料の180°剥離強度を常温で測定した結果を表4に記した。

【0168】(比較例1) 比較製造例1で得た変性プロピレン系エラストマーを、実施例1と同様にトルエンに溶解し、実施例1と同様にアルミ箔に塗工し、ポリプロピレンシートとヒートシールした。剥離強度の測定結果を表4に記した。

【0169】

(表4)

表 4

ヒートシール温度 (°C)	110	120	130	140
実施例 1	900	1000	1200	1600
比較例 1	50	100	680	1200

剥離強度の単位: g/15mm

【0170】次に塗装用プライマーとしての実施例を示した。

#### 基盤目試験

JIS K5400に記載されている基盤目試験の方法に準じて、基盤目を付けた試験片を作成し、セロテープ（ニチバン（株）製、商品名）を試験片の基盤目上に張り付けた後、これを速やかに90°の方向に引張って剥離させ、基盤目100の内で剥離されなかった基盤目の数を数え、付着性の指標とした。

#### 【0171】剥離強度

基材上に塗膜を調製し、1cm幅にカッター刃で基材に刃が到達するまで切れ目を入れ、端部を剥離させた後、その剥離した塗膜の端部を50mm/分の速度で180°の方向に塗膜が剥離するまで引張って剥離強度を測定した。

#### 【0172】耐水性

試験片を40℃の水中に240時間浸漬させた後、基盤目試験および剥離試験に供した。

【0173】（実施例2、3）実施例1で得られた溶液をイソプロピルアルコールで洗浄した基材（表4参照）に噴霧塗布した後、上塗り塗料（日本ビーケミカル（株）製：R-271）を乾燥膜厚が40μmになるように塗布して塗膜を形成した。室温で10分間乾燥した後、100℃のエア・オープンに入れ、30分間焼き付け処理を行い、試料を作成した。この試料を基盤目試験、剥離強度の測定および耐水性の評価に供した。結果を表5に示した。

【0174】（比較例2、3）プライマーとして塩素系プライマー（ユニストールQ-240：三井化学（株）製）を用いる以外は実施例2、3と同様に試料を作成し、評価に供した。結果表5に記した。

#### 【0175】

（表5）

表 5

	基材	初期付着性		耐水後付着性	
		基盤目試験	剥離強度	基盤目試験	剥離強度
実施例2	J700	100	500	100	450
比較例2	J700	100	200	100	250
実施例3	X708	100	1300	100	1200
比較例3	X708	100	1000	100	900

J700： グランドポリマー（株）製 ホモポリプロピレン

X708： グランドポリマー（株）製 バンパー用ポリプロピレン

#### 【0176】

【発明の効果】本発明に使用される変性プロピレン系エラストマーは、低融点で、分子量分布が狭く、ランダム性が大きいプロピレン系エラストマーをベースにしてい

るので、これを用いて得られるコーティング剤は、塗膜のべたつきがなく、低温ヒートシール性に優れている。また非塩素系なので、環境問題がない、無公害型コーティング剤である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J026 AA13 AA14 BA06 BA19 BA20  
BA21 BA25 BA27 BA29 BA30  
BA32 BA33 BA34 BA35 BA38  
DA17 DB13 FA04 GA08  
4J038 CP041 LA02 MA07 MA09  
MA12 MA14 MA15 NA04 NA12  
PA07 PC08